



วิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตสำหรับ PEMFC

**Synthesis and Characterization of Composite Copolymer
Membrane for PEMFC**

นายวิโรจน์ ตั้งสถิตเกียรติ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2550



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพลีเมอร์สำหรับ PEMFC

Synthesis and Characterization of Composite Copolymer Membrane for PEMFC

นามผู้วิจัย นายวิโรจน์ ตั้งสติกเกียรติ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทิยา หาญสกุลอักษร, Ph.D.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เทอดไทย วัฒนธรรม, Ph.D.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์พิพัฒน์ ฐิริปัญญาคุณ, M.S.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์วินัย อางคงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตสำหรับ PEMFC

Synthesis and Characterization of Composite Copolymer Membrane for PEMFC

โดย

นายวิโรจน์ ตั้งสถิตเกียรติ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2550

วิโรจน์ ตั้งสถิตเกียรติ 2550: การสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตสำหรับ PEMFC
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชา
วิศวกรรมเคมี ภาควิชาการที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์นันทิยา หาญสกุลักษณ์,
Ph.D. 65 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงพอลิเมอร์ชนิดพอลิอิมิดาอีเธอร์ซัลโฟนาให้มีหมู่ที่แลกเปลี่ยนโปรตอนได้ ด้วยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน และศึกษาอิทธิพลของ ซีโอเอสเอ็มไอวี่ที่ผสมกับพอลิเมอร์ดังกล่าวที่มีต่อความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นเมมเบรนที่ผ่านการบ่ม 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆ (ห้อง 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส) ที่ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องเอฟทีไออาร์และเอ็นเอ็มอาร์และวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ เช่นความสามารถในการนำโปรตอน ค่าการอุ้มน้ำ เป็นต้น นอกจากนี้ได้วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องเอซอีเอ็ม ผลการทดลองพบว่าได้พอลิเมอร์ที่มีค่าดีกรีของการซัลโฟเนชันเป็น 8 เปอร์เซ็นต์ โดยพบว่าไม่เปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือละลายเมื่อแช่ในน้ำหรือสัมผัสกับความชื้นที่อุณหภูมิสูง การกระจายตัวของซีโอไลต์ ในพอลิเมอร์ ดีเมื่อมีปริมาณซีโอไลต์ต่ำกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการดูดซับน้ำ ค่าการนำโปรตอน และค่าการแลกเปลี่ยนประจุแปรผันตามกับปริมาณพอลิเมอร์ที่มีในเมมเบรนผสมเนื่องจากค่าการนำโปรตอน ที่ได้ของเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ผสมตั้งแต่ 0 -25 เปอร์เซ็นต์ นี้เมื่อเทียบกับแนฟฟิออน 117 ที่อุณหภูมิห้องและความชื้นสัมพัทธ์ 99.9% มีค่า 0.0071 – 0.1175 S/cm ซึ่งต่ำกว่าแต่ก็ให้ผลใกล้เคียงกับค่าที่ยอมรับได้ที่ 0.01 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร จึงเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาใช้เป็นแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง และการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ในเมมเบรนผสมจะลดการทนแรงดึง แต่เพิ่มค่าโมดูลัสของยังของเมมเบรนผสมที่ทุกอุณหภูมิตั้งนี้ นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ผ่านซัลโฟเนชัน จะมีการทนแรงดึงได้ต่ำลง แต่การบ่มจะสามารถช่วยเพิ่มค่าดังกล่าวได้

Wirote Tangsaittkiat 2007: Synthesis and Characterization of Composite Copolymer Membrane for PEMFC. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Nanthiya Hansupaluk, Ph.D. 65 pages.

The work focused on sulfonation of poly(arylene ether sulfone) based biphenol and characterization using FTIR, NMR, and SEM, including ion-exchange capacity, water uptake, and proton conductivity. In addition, effect of ZSM-5 in the composite membranes aged for 3 hours at 4 different temperatures (room temperature, 80, 100, and 120°C) and a constant relative humidity of 100 percent on mechanical strength was also investigated. It was found that sulfonated polymers did not deform or dissolve in water or when in contact with steam. Good distribution of ZSM-5 in the composite membranes could be obtained when there was less than 15% ZSM-5 in the membranes. Water uptake, proton conductivity, and ion-exchange capacity were proportional to the amount of sulfonated polymers in the membrane. The Proton conductivities of the composite membranes containing 0 – 25 % ZSM-5 were in the range of 0.0071-0.1175 S/cm which was lower than nafion-117 Nafion. As the acceptable value of the conductivity for regular proton-exchange membranes is about 0.01 S/cm, our composite membranes may have potential of being used in the proton-exchange membrane fuel cell. For aged membranes at all four different temperatures at a fixed relative humidity of 100%, increasing ZSM-5 reduced their tensile strength, and enhanced Young's moduli. Furthermore, sulfonated polymers had lower tensile strengths. However, the temperature-aging could improved the property.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

/ /

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา ศศ.ดร.นันทิยา หาญสุภลักษณ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำชี้แนะ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องและสำเร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ ศศ.ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม กรรมการวิชาเอก อาจารย์พิพัฒน์ ฐิริปัญญาคุณ กรรมการวิชาการที่กรุณาสละเวลาในการตรวจแก้ไข ให้คำชี้แนะเพิ่มเติมในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ชั้นทอง สุนทรภา ที่ให้ความกรุณาในการอนุเคราะห์เครื่องมือทดสอบค่าการนำโปรตอน และขอขอบคุณ รศ.ดร.ชลธิชา นุ่มหอม เป็นอย่างสูงที่สละเวลาอันมีค่าให้คำปรึกษาทั้งทางด้านการสังเคราะห์ และวิเคราะห์

งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับเงินสนับสนุนการวิจัยจากหน่วยงานดังต่อไปนี้ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี(ADB) และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ขอขอบคุณ ครอบครัว เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ วิศวกรรมเคมี และบุคคลรอบข้างทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และความรู้สึกที่ดีตลอดมา รวมถึงคำแนะนำและสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงได้

ประโยชน์อันใดอันจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแต่ คุณพ่อ คุณแม่ และคณาจารย์ทุกท่าน ที่เมตตาอบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำต่างๆ จนถึงปัจจุบัน

วิโรจน์ ตั้งสติกเกียรติ์

พฤษภาคม 2550

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
เซลล์เชื้อเพลิง	4
ซีโอไลต์	30
อุปกรณ์และวิธีการ	34
อุปกรณ์	34
สารเคมี	35
วิธีการ	35
ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	41
สรุปและข้อเสนอแนะ	56
สรุป	56
ข้อเสนอแนะ	57
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	58
ภาคผนวก	63

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ลักษณะการทำงานและข้อดีข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด	11
2	ค่าการแลกเปลี่ยนประจุและค่าการดูดซับน้ำของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสม	49
3	ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้น 99.9%	50
4	ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของแผ่นเมมเบรนผสม	51
5	ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นเมมเบรนผสม	52

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์ อิเล็กโทรไลต์	5
2	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เชื้อเพลิงชนิด อัลคาไลน์	7
3	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก	7
4	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนต หลอมเหลว	9
5	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	10
6	ภาพภายนอกของส่วนประกอบเมมเบรนอิเล็กโทรด	14
7	โครงสร้างแนฟฟิออน	16
8	คลัสเตอร์เนตเวิร์คของแนฟฟิออน	17
9	โครงสร้างโมเลกุลของ ก. ไอมิดาโซล ข. ซัลโฟเนตคีโตนิวคลีนออกไซด์	18
10	โครงสร้างโมเลกุลของ ก. พอลิเบนซิมิดาโซล ข. พอลิเบนซิมิดาโซล-จี-เมทริว เบนซีนซัลโฟเนต	20
11	โครงสร้างของเซอ โคนิยมไพโรคาบอกรีวิวฟอสโฟเนต	20
12	โครงสร้างของพอลิฟอสฟาซีน	21
13	แสดงโครงสร้างซัลโฟเนตคีโตนิวคลีนอีเธอร์ซัลโฟน ก. จากการทำซัลโฟเนชัน กับพอลิเมอร์โดยตรง ข. จากการทำซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อน	23
14	ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีน	25
15	กระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีน	26
16	องค์ประกอบร่วมของเบนซีน	27
17	ลักษณะผลจากการมีองค์ประกอบร่วมของเบนซีน	28
18	การสังเคราะห์ซัลโฟเนตคีโตนิวคลีน	29
19	ปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์กับคลอโรเบนซีน	29
20	ผลกระทบขององค์ประกอบร่วมต่อการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์	30
21	กระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟน	30

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
22	โครงข่ายกลุ่มอะตอมรูปปริระมิด	31
23	พาราโซลีนภายในโพรงของซีโอไลต์	32
24	โครงสร้างของซีเอสเอ็มไฟว์	33
25	กราฟเฟฟที่ไออาร์ ของซัลโฟเนตคมอนอเมอร์(SDCDPS) และ ซัลโฟเนตคพอลิเมอร์(SPPSU)	41
26	กราฟเฟฟที่ไออาร์ของพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟน(PPSU) และ ซัลโฟเนตคพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟน(SPPSU) จากการสังเคราะห์วิธีที่ 3	43
27	กราฟเอนเอ็มอาร์ของซัลโฟเนตคพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนจากการสังเคราะห์ วิธีที่ 3	44
28	ลักษณะพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์	45
29	ลักษณะภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์	46
30	ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ บนระบบอีดี เอ็กซ์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์ซีโอไลต์	47
31	ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ บนระบบอีดีเอ็กซ์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์	48
32	กราฟสเตร็ดสเตรน(stress-strain curve) ของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิบ่ม ก. อุณหภูมิห้อง ข. 80 องศาเซลเซียส ค. 100 องศาเซลเซียส ง. 120 องศาเซลเซียส	53

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
33	ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเมมเบรนผสมซีโพลีไคต์ที่สัดส่วนต่างๆ โดยบ่มที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยดอจันท์และวงกลมที่บแสดงถึงค่าการทนแรงดึงของเมมเบรนผสมซีโพลีไคต์ 0 เปอร์เซ็นต์ที่ทำจากพอลิเมอ์ PPSU และ SPPSU ตามลำดับ โดยก่อนทดสอบนี้ เมมเบรนทั้งสองชนิดนี้จะเก็บไว้ในบรรยากาศของห้องปฏิบัติการเท่านั้นค่ายังโมดูลัสของแผ่นเมมเบรนผสมที่สภาวะอุณหภูมิบ่มต่างๆ ความชื้น 100 เปอร์เซ็นต์	54
34	ค่าโมดูลัสของย้งของแผ่นเมมเบรนผสมที่สภาวะอุณหภูมิบ่มต่างๆ ความชื้น 100 เปอร์เซ็นต์	55

การสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตสำหรับ PEMFC

Synthesis and Characterization of Composite Copolymer Membrane for PEMFC

คำนำ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : PEMFCs) เป็นพลังงานทดแทนรูปแบบหนึ่งที่ทำให้ค่าการแปลงพลังงานสูงและไม่ทำลายสภาพแวดล้อมซึ่งได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งทางด้านอุตสาหกรรม การคมนาคม และผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก เช่น มือถือ โน้ตบุ๊ก เป็นต้น ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนขึ้นกับหลายตัวแปร เช่น อุณหภูมิขณะทำงานและค่าความชื้นสัมพัทธ์ของก๊าซในระบบ รวมทั้งความสามารถของแผ่นเมมเบรนที่ใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ เป็นต้น (Summer และคณะ, 2004; Jiang และคณะ, 2005; Ramani และคณะ, 2005) การเพิ่มค่าการนำโปรตอนในแผ่นเมมเบรนให้สูงขึ้นก็เป็นวิธีหนึ่งในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

ปัจจุบันแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีอยู่ด้วยกันหลายแบบ หนึ่งในนั้นที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือเนฟฟิออน (Nafion[®]) ของบริษัทดูปอง (Dupont) แต่ด้วยราคาของเนฟฟิออนในปัจจุบันยังมีราคาสูงและไม่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงเกิน 100 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการแตกตัวของก๊าซทำงานได้ดีขึ้น (Summer, 2004) การพัฒนาแผ่นเมมเบรนที่มีราคาถูกลงและมีประสิทธิภาพดีขึ้นถือเป็นวัตถุประสงค์หลักของการวิจัยในปัจจุบัน

อะโรมาติกพอลิเมอร์ (aromatic polymer) มีความทนต่อสารเคมี ทนต่อแรงเชิงกลและทนต่ออุณหภูมิได้ดี จึงได้รับความสนใจนำมาวิจัยเพื่อนำมาทดแทนพอลิเมอร์เมมเบรนในปัจจุบัน McGrath และคณะ ได้ศึกษาและพัฒนาแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบพอลิอะริลีนอีเทอร์ซัลโฟเนต (poly(arylene ether sulfone)) (Harrison, 2002; Wang และคณะ, 2002; Kim และคณะ, 2003) ด้วยการเติมหมู่ซัลโฟเนต (sulfonate) แล้วทำให้ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนอยู่ในระดับ 0.01 S/cm ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเนฟฟิออนซึ่งได้ทดลองในสภาวะเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่นๆ ที่ศึกษาพอลิเมอร์ชนิดนี้ทั้งทางด้าน การเพิ่มปริมาณหมู่ซัลโฟเนตและการเพิ่มสารอนินทรีย์เข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ซึ่งเป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มค่าการนำโปรตอนให้แก่เมมเบรนและทำให้ทนต่อ

อุณหภูมิได้สูงขึ้น มีค่าการนำโปรตอนที่ดีขึ้นและอยู่ในราคาที่เหมาะสม(Kim, 2003; Kim, 2004; Ramani, 2004) นอกจากนี้ใน พ.ศ. 2549 ศิริประภา และ คณะ ได้ทดสอบผสมซีโพลต์ซีเอสเอ็มไฟร์(ZSM-5) กับแนฟฟิออน และได้ค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้นได้ แต่การทดสอบนี้ยังทำที่อุณหภูมิห้องและความชื้น 99.9%

งานวิจัยนี้จึงสนใจพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนที่มีหมู่หน้าโปรตอน(ซัลโฟเนต) ผสมกับซีโพลต์ ซีเอสเอ็มไฟร์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็น โพรงและมีขั้วลบทำให้สามารถทำพันธะกับน้ำได้ (ศิริประภา, 2006] จึงคาดว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บรักษาน้ำไว้ได้

วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์พอลิเมอร์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนต
2. เตรียมเมมเบรนผสมระหว่างซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนตกับซีโอไลต์ที่สนใจในอัตราส่วนต่างๆ กัน
3. ศึกษาผลของอัตราส่วนซีโอไลต์ในเมมเบรนผสมต่อคุณสมบัติทางกายภาพ อุณหภูมิ และความแข็งแรงเชิงกล

ขอบเขตงานวิจัย

1. สังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนตด้วยมอนอเมอร์(ไบฟีนอลและไดคลอโรโรไดฟีนิวซัลโฟเนต) และพอลิเมอร์(พอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนตของบริษัทซอลเวย์(Solvay) มีชื่อทางการค้าว่า Radel R[®])
2. ใช้ซีโอไลต์ชนิดซีเอสเอ็มไฟว์ในการเตรียมเมมเบรนผสมที่อัตราส่วน 0 5 15 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
3. คุณสมบัติของเมมเบรนผสมที่ศึกษาได้แก่ ค่าการแลกเปลี่ยนโปรตอน ค่าการดูดซับน้ำ ค่าการนำโปรตอน ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและค่าความแข็งแรงเชิงกล

การตรวจเอกสาร

เซลล์เชื้อเพลิง

1. ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

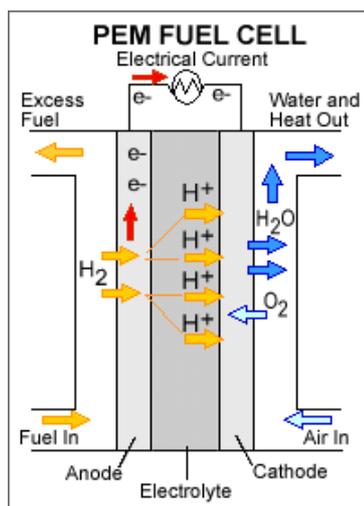
U.S. Department of Energy(2006) เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งแยกตามชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ภายในเซลล์ เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันทั้งทางด้านปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อุณหภูมิในการทำงาน เชื้อเพลิงที่ใช้และตัวแปรอื่นๆ คุณลักษณะทั้งข้อดีและข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีผลเป็นตัวกำหนดความเหมาะสมกับการนำไปใช้งานในลักษณะต่างๆ กัน

1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : PEMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) สามารถให้ค่าพลังงานที่สูงและยังมีข้อดีในเรื่องน้ำหนักเบา มีขนาดเล็กเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะใช้แผ่นพอลิเมอร์เป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้โลหะมีสกุลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปนิยมใช้แพลตินัมซึ่งเกาะอยู่บนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้เพียงก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจนและน้ำในการทำงาน ปฏิกิริยาภายในเซลล์เป็นดังภาพที่ 1 โดยทั่วไปก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้จะมีทั้งเป็นก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์และก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากอุปกรณ์แปรรูปสารเชื้อเพลิง(reformer) ที่คิดตั้งมาพร้อมระบบเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสามารถทำงานที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 80 องศาเซลเซียส การทำงานที่อุณหภูมิต่ำทำให้สามารถเริ่มทำงานได้เร็วไม่จำเป็นต้องใช้เวลาในการเพิ่มอุณหภูมิก่อนและทำให้อายุการใช้งานของส่วนประกอบยาวนานขึ้น อีกทั้งลักษณะการวางตัวของเซลล์ไม่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพ อีกทั้งพลังงานต่อน้ำหนักของเซลล์ที่น่าพอใจ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เหมาะสมกับการนำมาใช้ในยานพาหนะ อย่างไรก็ตามเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

ใช้แพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ก๊าซไฮโดรเจนแตกตัวเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนและในปฏิกิริยาการเกิดน้ำซึ่งแพลตินัมมีราคาแพงเป็นการเพิ่มต้นทุนให้สูงขึ้นมาก และที่อุณหภูมิต่ำแพลตินัมยังไวต่อการทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้ต้องมีการเพิ่มอุปกรณ์ลดก๊าซชนิดนี้หากใช้แอลกอฮอล์หรือเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุนอีกเช่นเดียวกัน



ภาพที่ 1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

1.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง (Direct Methanol Fuel Cells : DMFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงจะ ใช้การส่งผ่านเมทานอลบริสุทธิ์ผสมกับไอน้ำเข้าไปโดยตรงซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงซึ่งอาจมาในรูปแบบก๊าซบริสุทธิ์หรือจากอุปกรณ์แปรรูปจากเมทานอล, เอทานอลและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ

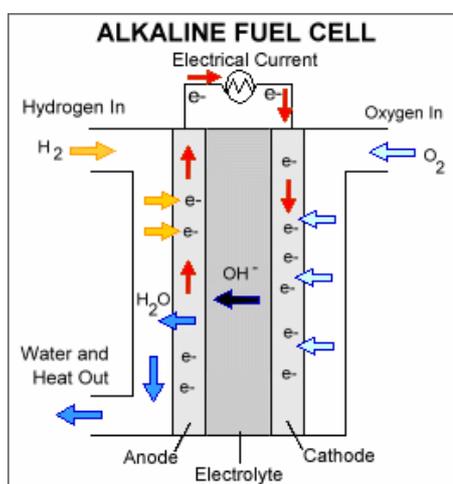
เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้จะมีข้อดีตรงที่การเก็บกักเมทานอลทำได้ง่ายกว่าการเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน เมทานอลยังขนส่งได้โดยง่ายอีกทั้งยังสะดวกต่อการจ่ายสู่ผู้บริโภคเนื่องจากเป็นของเหลวเหมือนกับน้ำมันที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันจึงทำให้สามารถปรับปรุงโครงสร้างพื้นฐานของสถานีจ่ายน้ำมันที่มีอยู่ให้สามารถจ่ายเมทานอลได้

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์แบบใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงนั้น เป็นเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนาควบคู่กับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์แบบใช้ ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง และยังมีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ให้สามารถใช้เมทานอล แทนก๊าซไฮโดรเจนได้อีกด้วย

1.3 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cells : AFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์เป็นหนึ่งในเทคโนโลยียุคแรกๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งถูก ใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอวกาศของสหรัฐอเมริกาเพื่อใช้ในการสร้างพลังงานและน้ำ ให้แก่ยานอวกาศ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในน้ำเป็นอิเล็กโตรไลต์และ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้โลหะอื่นๆ ที่ไม่ใช่โลหะมีสกุลได้ ปฏิกิริยาภายในเซลล์เป็นดังภาพที่ 2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีอุณหภูมิการทำงานอยู่ที่ 100 องศาเซลเซียสถึง 250 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันสามารถออกแบบให้มีช่วงอุณหภูมิการทำงานต่ำลงที่ 23 องศาเซลเซียสถึง 70 องศา เซลเซียส

ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาลดความสามารถของตัวเร่ง ปฏิกิริยา(poisoning) กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแม้ปริมาณเพียงนิดเดียวในอากาศก็สามารถ ลดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลงได้ จึงทำให้ต้องเพิ่มต้นทุนในการทำก๊าซเชื้อเพลิงให้บริสุทธิ์ ทั้งก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจน



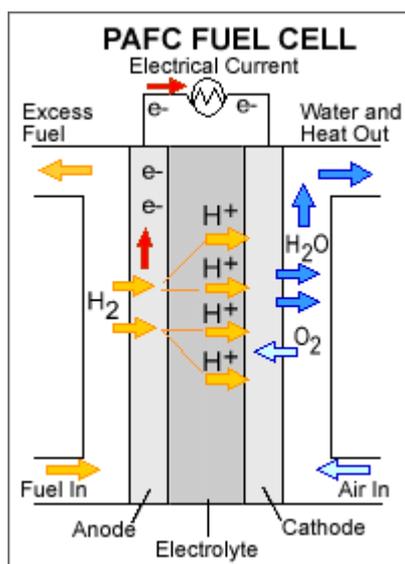
ภาพที่ 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์

1.4 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก(Phosphoric Acid Fuel Cells : PAFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกใช้กรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นของเหลวเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งกรดฟอสฟอริกจะถูกบรรจุอยู่ในซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยเทพรอน และใช้แพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีเป็นไปดังภาพที่ 3

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกอิเล็กโทรไลต์เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาจนสมบูรณ์สามารถใช้งานทางธุรกิจได้ เซลล์ชนิดนี้จะถูกใช้ในรูปแบบสถานีจ่ายพลังงาน โดยมีเซลล์เรียงต่อกันมากกว่า 200 เซลล์ แต่ก็มีมีการนำไปใช้ในยานพาหนะขนาดใหญ่ เช่น รถบัส อีกด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกสามารถทนต่อสารปนเปื้อนภายในก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งได้จากการแปรรูปของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมได้ดี ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะสูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ในรูปของอุปกรณ์รวมในการผลิตกระแสไฟฟ้าแต่ประสิทธิภาพจะลดลงมาอยู่ที่ 37-42 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกอย่างเดียวซึ่งมีประสิทธิภาพมากกว่าโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยระบบการเผาไหม้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ยังให้พลังงานที่ต่ำเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ทำให้ตัวเซลล์มีขนาดและน้ำหนักมากและมีราคาแพง



ภาพที่ 3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก

1.5 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว(Molten Carbonate Fuel Cells : MCFC)

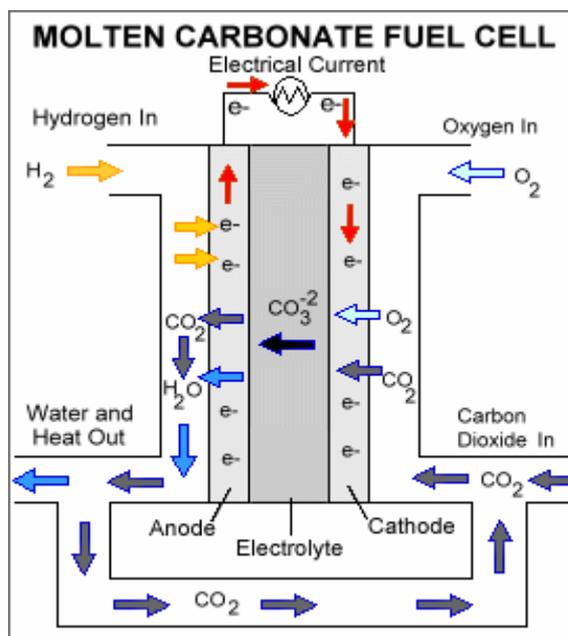
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวถูกพัฒนาเพื่อใช้กับโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าจากการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติและถ่านหิน โรงงานอุตสาหกรรมและกิจกรรมทางการทหาร เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 650 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีสกุล อิเล็กโทรไลต์มีส่วนประกอบเป็นเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวบรรจุอยู่ในลิเทียมอลูมิเนียมออกไซด์เซรามิกซึ่งมีลักษณะเป็นรูพรุน

ประสิทธิภาพที่มากกว่าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว(ประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์) เป็นข้อได้เปรียบเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก และเมื่อมีการนำความร้อนสูญเสียกลับมาใช้จะทำให้ประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูงถึง 85 เปอร์เซ็นต์

ความแตกต่างระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ คือไม่จำเป็นที่จะต้องมีอุปกรณ์ในการแปรสภาพสารให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน เนื่องจากอุณหภูมิการทำงานที่สูง ทำให้ตัวเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแปรสภาพเชื้อเพลิงให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ด้วยตัวเอง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวจะไม่เกิดปฏิกิริยาการลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้สามารถใช้ก๊าซเหล่านี้เป็นเชื้อเพลิงซึ่งได้จากการเผาไหม้ถ่านหินและตัวเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทนต่อสารปนเปื้อนที่มีอยู่ในก๊าซเชื้อเพลิงได้ดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ปฏิกิริยาเคมีเป็นไปดังภาพที่ 4

ข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลวคืออายุการใช้งานของเซลล์เนื่องจากอุณหภูมิการทำงานที่สูงและการกัดกร่อนจากตัวอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ทำให้อุปกรณ์ของเซลล์มีอายุการใช้งานที่สั้นลงอย่างรวดเร็ว



ภาพที่ 4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว

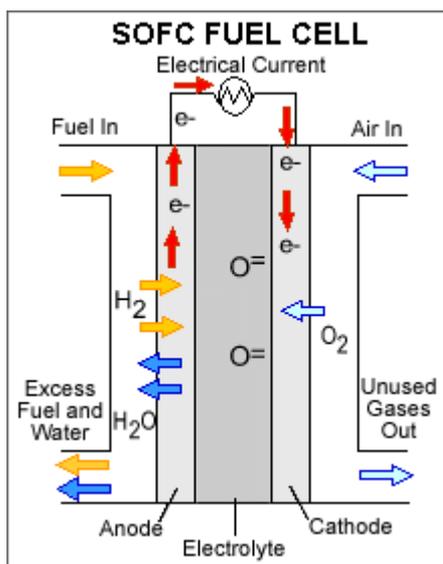
1.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง(Solid Oxide Fuel Cells : SOFC)

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งใช้สารประกอบของแข็งซึ่งไม่มีรูพรุนเป็นอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงนี้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนรูปพลังงานประมาณ 50-60 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพจะเพิ่มสูงขึ้นถึง 80-85 เปอร์เซ็นต์ในรูปแบบการทำงานที่มีระบบนำความร้อนสูญเสียกลับมาใช้ใหม่

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส การทำงานที่อุณหภูมิระดับนี้ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้โลหะมีสกุลและยังสามารถแปรรูปเชื้อเพลิงให้เป็นก๊าซไฮโดรเจนได้ภายในเซลล์ทำให้มีตัวเลือกในการใช้เชื้อเพลิงมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีเป็นไปดังภาพที่ 5

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถทนต่อสารประกอบซัลเฟอร์ได้มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นหลายเท่าตัวและยังไม่เกิดปฏิกิริยาลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ทำให้สามารถใช้ก๊าซนี้เป็นเชื้อเพลิงได้และสามารถใช้ก๊าซที่แปรรูปมาจากถ่านหินได้อีกด้วย

การทำงานที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดข้อเสียเกี่ยวกับการเริ่มทำงานของเซลล์และวัสดุที่ใช้ ต้องสามารถทนความร้อนในระดับนี้ได้ อีกทั้งยังต้องการอุปกรณ์ในการรักษาอุณหภูมิและป้องกันอันตรายอันเนื่องมาจากความร้อน จึงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้กับการขนส่งและอุปกรณ์ขนาดเล็ก



ภาพที่ 5 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและระบบภายในของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

จากข้อมูลด้านบนจะเห็นได้ว่าลักษณะของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน และมีการใช้งานตามความเหมาะสมของแต่ละแบบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิบัติการ กำลังงานที่สามารถให้ได้ และลักษณะของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งสามารถสรุปโดยย่อและแสดงให้ข้อดีข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ลักษณะการทำงานและข้อดีข้อเสียของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ช่วงอุณหภูมิการทำงาน	พลังงานที่ให้	การนำไปใช้	ข้อดี	ข้อเสีย
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์*	50 – 100°C 122 – 212°F	<1kW – 250kW	<ul style="list-style-type: none"> - แหล่งพลังงานสำรอง - แหล่งพลังงานพกพา - แหล่งจ่ายพลังงานขนาดเล็ก - แหล่งพลังงานสำหรับยานพาหนะ 	<ul style="list-style-type: none"> - ลดปัญหาการกัดกร่อนและปัญหาการจัดการกับอิเล็กโทรไลต์ - ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ - เริ่มการทำงานได้เร็ว 	<ul style="list-style-type: none"> - ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาสูง - ไวต่อสารปนเปื้อนในเชื้อเพลิง - ความร้อนสูญเสียมีอุณหภูมิต่ำ
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอัลคาไลน์	90 – 100°C 194 – 212°F	10kW – 100kW	<ul style="list-style-type: none"> - ทางกรทหาร - ทางอวกาศ 	<ul style="list-style-type: none"> - ปฏิริยาทางด้านแคโทดเกิดได้เร็วทำให้มีประสิทธิภาพสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - ค่าใช้จ่ายในการแยกก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในเชื้อเพลิงมีราคาสูง
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก	150 – 200°C 302 – 392°F	50kW – 1MW	<ul style="list-style-type: none"> - แหล่งจ่ายพลังงาน 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพสูง - ทดต่อสารปนเปื้อนในก๊าซไฮโดรเจน - เหมาะสำหรับระบบจ่ายรวมความร้อนและพลังงาน(CHP) 	<ul style="list-style-type: none"> - ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาสูง - ให้กระแสและพลังงานต่ำ - มีขนาดใหญ่และน้ำหนักมาก

ตารางที่ 1 (ต่อ)

ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง	ช่วงอุณหภูมิการทำงาน	พลังงานที่ให้	การนำไปใช้	ข้อดี	ข้อเสีย
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนดลอมเหลว	600 – 700°C 1112 – 1292°F	<1kW – 1MW	<ul style="list-style-type: none"> - งานกาารไฟฟ้าสาธารณะขนาดใหญ่ - แหล่งจ่ายพลังงานขนาดใหญ่ 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพสูง - มีความยืดหยุ่นในชนิดเชื้อเพลิงที่ใช้ - ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลาย - เหมาะสำหรับระบบจ่ายรวมความร้อนและพลังงาน 	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิการทำงานสูง ทำให้เร่งการกัดกร่อนและความเสียหายของชิ้นส่วน - ยุ่งยากในการจัดการอิเล็กทรอนิกส์ - เริ่มการทำงานช้า
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง	650 – 1000°C 1202 – 1832°F	5kW – 3MW	<ul style="list-style-type: none"> - งานกาารไฟฟ้าสาธารณะขนาดใหญ่ - แหล่งจ่ายพลังงานขนาดใหญ่ - แหล่งพลังงานเสริม 	<ul style="list-style-type: none"> - ประสิทธิภาพสูง - มีความยืดหยุ่นในชนิดเชื้อเพลิงที่ใช้ - ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลาย - ลดปัญหาการจัดการอิเล็กทรอนิกส์ 	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิการทำงานสูง ทำให้เร่งการกัดกร่อนและความเสียหายของชิ้นส่วน - เริ่มการทำงานช้า

ที่มา: U.S. Department of Energy(2006)

2. ประวัติของเซลล์เชื้อเพลิง

Wikipedia(2006) หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันชื่อ Christian Friedrich Schönbein ในปี 1838 และได้ตีพิมพ์ผลงานในเดือนมกราคมปี 1839 ลงบนวารสารฟิโลโซฟิคอล(Philosophical Magazine) เซลล์เชื้อเพลิงถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเวลส์ชื่อ William Robert Grove ในปี 1843 เซลล์เชื้อเพลิงของ W.R.Grove มีองค์ประกอบเหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน จนกระทั่งในปี 1959 วิศวกรชาวอังกฤษชื่อ Francis Thomas Bacon ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ให้กำลังออกมา 5kW และในปีเดียวกันที่มคังคว้านำโดย Harry Ihrig ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงขนาดกำลัง 15 kW สำหรับรถแทรกเตอร์ให้แก่บริษัทอัลลิสแชลเมอร์(Allis-Chalmer) ซึ่งได้ถูกนำไปแสดงในงาน The US at state โดยระบบของ Harry Ihrig ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิง ปลายปี 1959 F.T.Bacon และคณะได้ทำการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงขนาดกำลัง 5 kw นำไปให้กำลังกับเครื่องเชื่อม และในทศวรรษที่ 1960 Pratt และ Whitney ได้เซ็นสัญญาซื้อสิทธิบัตรที่อยู่ในสหรัฐอเมริกาของ F.T.Bacon โดยนำไปใช้ในโครงการทางอวกาศของสหรัฐอเมริกาเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าและน้ำดื่มในยานอวกาศ

3. เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์หรือมีอีกชื่อหนึ่งว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้กับยานพาหนะเป็นหลักอีกทั้งยังสามารถทำให้อยู่ในรูปแหล่งพลังงานขนาดใหญ่และแหล่งพลังงานพกพาได้อีกด้วย ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ตรงที่ทำงานที่อุณหภูมิและความดันต่ำ และอิเล็กโทรไลต์เป็นแบบแผ่นพอลิเมอร์เมมเบรน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จะเปลี่ยนพลังงานทางเคมีซึ่งถูกปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของไฮโดรเจนและออกซิเจนให้กลายเป็นพลังงานทางไฟฟ้าซึ่งแตกต่างกับการเผาไหม้โดยตรงของไฮโดรเจนและออกซิเจนเพื่อผลิตพลังงานความร้อน

ก๊าซไฮโดรเจนจะจ่ายเข้าฝั่งแอโนดของส่วนประกอบเมมเบรนอิเล็กโทรด(Membrane-Electrode Assembly:MEA) ก๊าซไฮโดรเจนก็จะถูกทำให้แตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาออกซิเดชันครึ่งเซลล์เป็นดังสมการที่ (1)

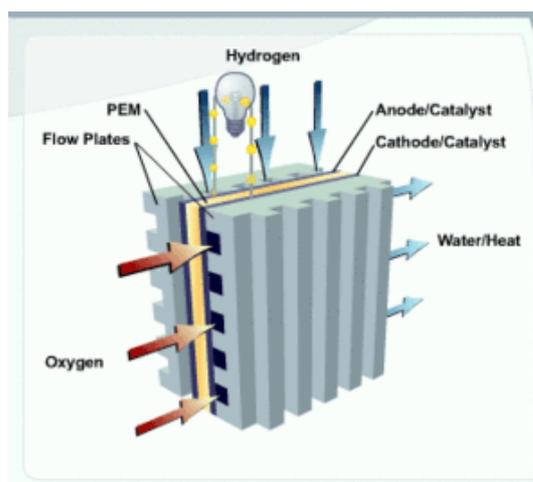


โปรตอนจะซึมผ่านเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ไปยังฝั่งแคโทด อิเล็กตรอนจะวิ่งออกสู่วงจรไฟฟ้าภายนอกเซลล์ไปยังฝั่งแคโทดเช่นกันเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น

ขณะเดียวกันก๊าซออกซิเจนจะจ่ายเข้าส่วนประกอบเมมเบรนอิเล็กโทรดทางฝั่งแคโทด ที่ฝั่งแคโทดออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโปรตอนซึ่งเคลื่อนที่ผ่านออกมาจากเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์และอิเล็กตรอนซึ่งวิ่งผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกมาเพื่อเกิดเป็นน้ำ ปฏิกิริยารีดักชันครึ่งเซลล์เป็นดังสมการที่ (2)



รูปแบบการทำงานของส่วนประกอบเมมเบรนอิเล็กโทรดเป็นดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ภาพภายนอกของส่วนประกอบเมมเบรนอิเล็กโทรด

ที่มา: Wikipedia(2006)

อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์อยู่ในช่วง 80-100 องศาเซลเซียส แต่ด้วยพอลิเมอร์เมมเบรนที่ใช้อยู่ในปัจจุบันมีข้อจำกัดในเรื่องอุณหภูมิการทำงานและการสูญเสียน้ำได้ง่าย ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงต้องทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส ส่งผลกระทบโดยตรงกับแพลตตินั่มซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากแพลตตินั่มจะไวต่อการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนอยู่ในก๊าซไฮโดรเจน และปฏิกิริยาเมธานอลแตกตัวที่ตัวเร่งในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนพอลิเมอร์แบบเมธานอลเป็นเชื้อเพลิงจะทำให้เกิดการลดพื้นที่การทำงาน(active sites) ของแพลตตินั่มเช่นกัน แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวจะขึ้นตรงกับอุณหภูมิด้วย โดยเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสจะทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวลดลง ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจึงมีความสำคัญต่อการประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอย่างมาก

4. เมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

พอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ต้องมีคุณสมบัตินำโปรตอนได้ แต่ไม่นำอิเล็กตรอนซึ่งจะทำให้เกิดลัดวงจรในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ต้องไม่ทำก๊าซซึ่งเป็นเชื้อเพลิงซึมผ่านไปยังอีกฝั่งของขั้วไฟฟ้าได้ซึ่งถูกเรียกว่าการซึมข้ามของก๊าซ(gas crossover) และต้องทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ และคุณสมบัติอื่นๆ ของเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ควรจะต้องมีคือ

- มีเสถียรทางเคมีและไฟฟ้าเคมีเมื่ออยู่ในสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
- มีความแข็งแรงเชิงกลดีเมื่ออยู่ในสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง
- คุณสมบัติทางเคมีสามารถเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่นๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิง
- มีการแพร่ของอิเล็กโทรไลต์ได้ดีเพื่อรักษาสัดส่วนของอิเล็กโทรไลต์ให้คงที่ทุกจุดและป้องกันการแห้งของเมมเบรน
- และมีราคาถูก

20 ปีที่ผ่านมาเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่พัฒนาขึ้นล้วนมุ่งเป้าสู่การลดราคาของเซลล์เชื้อเพลิงและความเป็นไปได้ในการนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้เป็นพลังงานทดแทน ปัจจุบันมีนักวิจัยให้ความสนใจกับการพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์หลายกลุ่มเพื่อนำเมมเบรนชนิดใหม่มาทดแทนกับเมมเบรนพอลิเมอร์ชนิดเฟอฟลูออรีเนตเต็ดซัลโฟนิคเอซิด(perfluorinated sulfonic

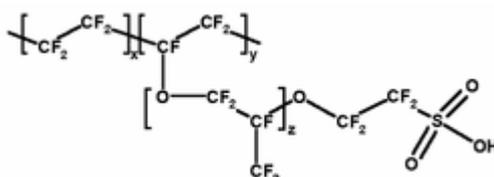
acid) ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันซึ่งมีราคาแพง ในที่นี้จะขอกกล่าวถึงพอลิเมอร์ชนิดเฟอฟลูออรีเนเต็ดซัลโฟนิคเอซิดและพอลิเมอร์บางชนิดที่ถูกนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

5. พอลิเมอร์เมมเบรนในเซลล์เชื้อเพลิง

5.1 พอลิเมอร์ร่วมเฟออร์ฟลูออรีเนเต็ด(perfluorinated copolymer)

เป็นพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิจัยและใช้เป็นองค์ประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงแลกเปลี่ยนโปรตอน ด้วยโครงสร้างแบบเทฟลอน(Teflon) ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีว่ามีความคงทนต่อสารเคมีและอุณหภูมิได้เป็นอย่างดี

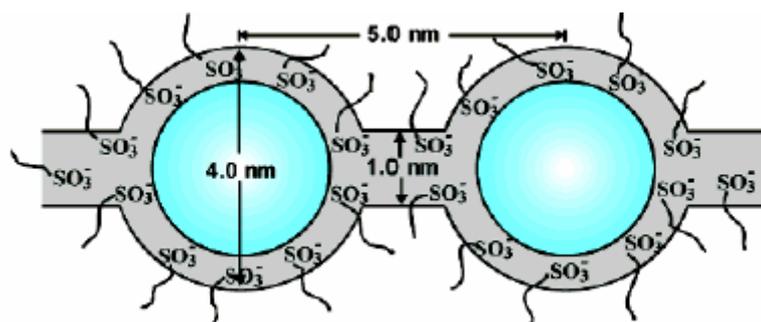
Wikipedia(2007) แนฟฟิออนคือพอลิเมอร์ร่วมซัลโฟเนเต็ดเตตราฟลูออโรเอทิลีนโรเอ็ดทีลิน(sulfonated tetrafluoroethylene copolymer) ถูกค้นพบโดย Walther Grot ในทศวรรษที่ 1960 ถือเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ในอันดับต้นๆ ที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน หรือที่เราเรียกกันว่าไอโอโนเมอร์(ionomer) แนฟฟิออนมีโครงสร้างดังภาพ 7



ภาพที่ 7 โครงสร้างแนฟฟิออน

เอกลักษณ์ของแนฟฟิออนคือโครงสร้างหลักซึ่งเป็นเทตราฟลูออโรเอทิลีนหรือเทฟลอน ทำให้ทนต่ออุณหภูมิ สารเคมีและแรงเชิงกลได้ดีและคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของแนฟฟิออนมาจากโซ่กิ่งเฟอฟลูออโรไวโนลอีเธอร์(perfluorovinyl ether) ซึ่งส่วนปลายสุดประกอบด้วยหมู่ซัลโฟเนตดังภาพที่ 7 อีกทั้งยังมีคุณสมบัติที่แนฟฟิออนสามารถยอมให้โปรตอนผ่านได้แต่ไม่ให้อิเล็กตรอนผ่านทำให้แนฟฟิออนได้รับความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์นำโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โครงสร้างของแนฟฟิออนถือเป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องศึกษาเพื่อควบคุมคุณสมบัติต่างๆ เช่น การจัดการน้ำที่อุณหภูมิสูง ค่าการลดลงของกระแสเนื่องจากการแพร่ผ่าน(electro-osmotic drag) เป็นต้น ให้เป็นไปอย่างที่ดี

ต้องการ แบบจำลองหนึ่งเรียกว่าคลัสเตอร์เน็ตเวิร์ค(Cluster-Network) ดังภาพที่ 8 ซึ่งประกอบไปด้วยคลัสเตอร์ที่เกิดจากหมู่ซัลโฟเนตมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นาโนเมตร ซึ่งบรรจุน้ำและไอออนอยู่ภายใน แต่ละคลัสเตอร์มีช่องแคบๆ ขนาด 1 นาโนเมตร เชื่อมต่อกัน ซึ่งแบบจำลองนี้ใช้ในการอธิบายเส้นทางการเคลื่อนที่ของโปรตอน



ภาพที่ 8 คลัสเตอร์เน็ตเวิร์คของแนฟฟิออน

(Mauritz และ Moore, 2004) แต่ยังมีแบบจำลองอื่นๆ ที่มีผู้นำมาใช้ในการอธิบายโครงสร้างของแนฟฟิออนเช่น แบบจำลองคอร์เชลล์ แบบจำลองรีอด แบบจำลองแซนวิช เป็นต้น แต่ก็เป็นการศึกษาที่จะบอกถึงลักษณะที่ถูกต้องของโครงสร้างแนฟฟิออน

คุณสมบัติของแนฟฟิออนจากข้อมูลของบริษัทดูปองมีค่าการแลกเปลี่ยนประจุอยู่ที่ 0.9 มิลลิอิควิวเลนต์ต่อกรัมพอลิเมอร์ และมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.1 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร (DuPont, 2005) จากคุณสมบัติที่กล่าวมาทั้งทางด้านกายภาพและคุณสมบัติทางด้านเซลล์เชื้อเพลิง แนฟฟิออนถือว่าเป็นคุณสมบัติในหลายด้านที่เหมาะสมในการใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แต่ด้วยคุณสมบัติการที่ต่ำและมีราคาแพงจึงส่งผลให้มีนักวิจัยพัฒนาเมมเบรนชนิดอื่นๆ เพื่อแก้ไขข้อจำกัดของแนฟฟิออน

5.2 พอลิสไตลีน(polystyrene)

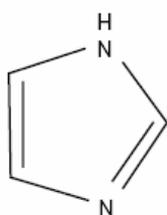
Harrison(2002) พอลิสไตลีนถูกใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนครั้งแรกในโครงการเจมินิ(Gemini) ซึ่งเป็นโครงการทางอวกาศขององค์การนาซ่า ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงถูกใช้เป็นแหล่งพลังงานและแหล่งผลิตน้ำของนักบินอวกาศ แต่ซัลโฟเนตพอลิสไตลีน

ไม่สามารถทนต่อสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกทั้งเมื่อทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซีไอออนก็ จะทำให้เกิดการเสื่อมคุณภาพลง ทำให้มีการวิจัยดัดแปลงให้พอลิสไตลีนมีคุณสมบัติดีขึ้น

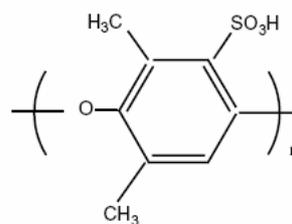
Carretta และคณะ(2000) ทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิสไตลีนโดยใช้ซิวซัลเฟต (acetyl sulfate) เป็นตัวเข้าทำปฏิกิริยา ในการทดลองพบว่าปริมาณหมู่ซัลโฟเนตที่ถูกเติมเข้าไปใน สายโซ่จะแปรผันตามปริมาณของซิวซัลเฟตที่ถูกใส่ลงไปทำปฏิกิริยา จากนั้นซัลโฟเนตเค็พอลิ สไตลีนถูกนำไปวัดค่าการนำโปรตอนและค่าการซึมผ่านของเมธานอล พบว่าค่าทั้งสองจะเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณหมู่ซัลโฟเนตในสายโซ่ ค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่อุณหภูมิ 22 องศา เซลเซียสมีค่า 5.0×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรและค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่อุณหภูมิ 60 องศา เซลเซียสมีค่า 8.6×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ซึ่งในงานวิจัยอ้างว่าค่าการนำโปรตอนที่มีปริมาณ หมู่โพรตอนสูงสุดเทียบเท่ากับค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนที่สภาวะเดียวกัน

5.3 พอลิฟีนิลีนออกไซด์(poly(phenylene oxide))

Yifeng และคณะ(2006) ได้ทำการทดลองใส่ไอมิดาโซล(imidazole)ซึ่งมีโครงสร้างดัง แสดงในภาพที่ 9ก. ลงไปในซัลโฟเนตฟีนิลีนออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในภาพที่ 9ข. ไนโตรเจนซึ่งอยู่ด้านข้างของวงแหวนไอมิดาโซลเป็นตัวรับโปรตอนที่ดีจะเป็นตัวช่วยในการพา โปรตอนให้เคลื่อนที่ได้ที่สภาวะที่มีความชื้นต่ำ ในการทดลองได้ผสมไอมิดาโซลกับซัลโฟเนตฟีนิลีนออกไซด์ด้วยวิธีการผสมรวมในสารละลายดีเอ็มเอฟ(DMF) ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 จาก การทดสอบคุณสมบัติทางอุณหภูมิพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส และมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ 232 องศาเซลเซียส ให้ค่าการนำ โปรตอนเกิน 10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่ 120 องศาเซลเซียสและให้ค่าการนำโปรตอน 6.9×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่ 200 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 33 เปอร์เซ็นต์



ก.



ข.

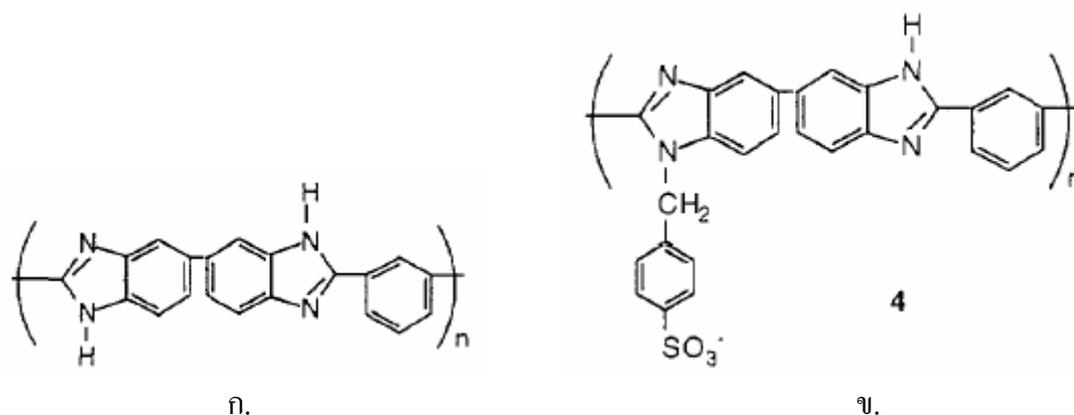
ภาพที่ 9 โครงสร้างโมเลกุลของ ก. ไอมิดาโซล ข. ซัลโฟเนตฟีนิลีนออกไซด์

Lu และคณะ(2006) ทดลองเติมฟอสโฟซิลิเกตเจลส์(phosphosilicate gels) ซึ่งมีคุณสมบัติในการเก็บรักษาน้ำและน้ำโปรตอนได้ลงในซัลโฟเนตเต็ดพีนิวลิโนออกไซด์ ฟอสโฟซิลิเกตเจลส์ในการทดลองเตรียมจากการผสมเตตระเอท็อกซีไซเลน(Tetraethoxysilane) น้ำ ไอโซโพรพานอล กรดไฮโดรคลอริกและกรดฟอสฟอริก พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความทนอุณหภูมิสูงสุดที่ 150 องศาเซลเซียส และเมื่อทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงกลพบว่ามีความมากกว่าเนฟฟิออน112 จากการทดลองเพิ่มกรดฟอสฟอริกในการเตรียมและการเพิ่มปริมาณฟอสโฟซิลิเกตเจลส์ส่งผลให้ค่าการดูดซึมน้ำและค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น ซึ่งค่าการดูดซึมน้ำที่อุณหภูมิห้องมีความมากกว่าเนฟฟิออน112 ค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่วัดได้เมื่อเมมเบรนผ่านการแช่น้ำจนอิ่มตัวเท่ากับ 0.216 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ซึ่งเมื่อเทียบกับค่าการนำโปรตอนของเนฟฟิออน112 ที่สภาวะเดียวกัน พอลิเมอร์ผสมมีค่าการนำโปรตอนสูงกว่า 2.5 เท่า

5.4 พอลิเบนซิมิดาโซล(polybenzimidazole)

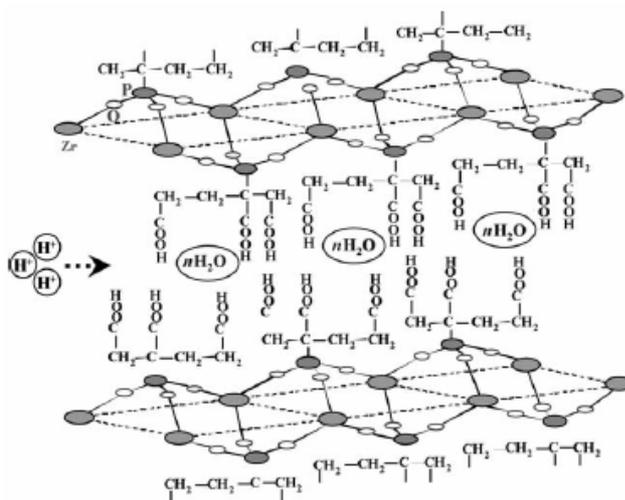
Jones และRoziere(2001) ทดสอบอุณหภูมิการละลายของเบนซิมิดาโซลซึ่งพบว่ามีอุณหภูมิลดลงหลายที่ 170 องศาเซลเซียสและมีอุณหภูมิการระเหยมากกว่า 360 องศาเซลเซียส ทำให้เมื่อนำเบนซิมิดาโซลมาทำเป็นพอลิเมอร์กลายเป็นพอลิเบนซิมิดาโซลแล้วมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ 425-435 องศาเซลเซียส(He, 2005)และมีอุณหภูมิลดลงหลายสูงมากกว่า 600 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังมีคุณสมบัติทางแรงเชิงกลที่ดีและยังสามารถทำงานได้ดีในสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูงถึง 200°C

Glipa และคณะ(1997) นำพอลิเบนซิมิดาโซลซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 10ก. มาทำปฏิกิริยากับโซเดียม 4-โบรโมเมทริวเบนซีนซัลโฟเนตเพื่อทำให้เกิดโซ่กิ่งขึ้นมีโครงสร้างดังภาพที่ 10ข. โดยตัวพอลิเบนซิมิดาโซลสามารถนำโปรตอนได้ มีค่าการนำโปรตอนที่ 10^{-4} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และเมื่อผ่านปฏิกิริยาการเติมโซ่กิ่งเมทริวเบนซีนซัลโฟเนตพบว่าค่าการนำโปรตอนเพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร



ภาพที่ 10 โครงสร้างโมเลกุลของ ก. พอลิเบนซิมิดาโซล ข. พอลิเบนซิมิดาโซล-จี-เมทริวเบนซีนซัลโฟเนต

Yamazaki และคณะ(2004) ทดลองนำเซอโคเนียมไตรคาบอออกซีบิวทริฟอสโฟเนต (zirconium tricarboxybutylphosphonate) ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 11 มาผสมกับพอลิเบนซิมิดาโซล เมื่อทำการทดสอบค่าการนำโปรตอนพบว่ามีค่าเท่ากับ 3.82×10^{-3} ในสภาวะอิ่มตัวด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่ามาจากการเคลื่อนที่ของโปรตอนผ่านหมู่คาร์บอกซิลิก พอลิเบนซิมิดาโซลและน้ำ



ภาพที่ 11 โครงสร้างของเซอโคเนียมไตรคาบอออกซีบิวทริฟอสโฟเนต

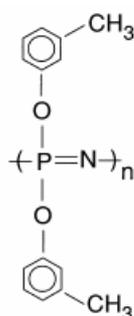
หลังจากนั้น ได้ลองนำพอลิเมอร์ผสมมาแช่ในกรดฟอสฟอริกและกรดซัลฟูริกพบว่าสามารถเพิ่มค่าการนำโปรตอนเป็น 5.24×10^{-3} และ 8.13×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรตามลำดับ

Schechter และ Savinell(2001) ได้ทดลองเติมกรดฟอสฟอริก ไอมิดาโซลและเมทริว ไอมิดาโซลลงในพอลิเบนซิมิดาซอล ไอมิดาโซลเมื่อผสมกับกรดซัลฟูริกสามารถเพิ่มค่าการนำโปรตอนได้หลายเท่าตัว จึงคาดว่าไอมิดาโซลและเมทริว ไอมิดาโซลจะสามารถเพิ่มค่าการนำโปรตอนภายในพอลิเมอร์เช่นเดียวกัน แต่จากการทดลองกลับพบว่าไอมิดาโซลและเมทริว ไอมิดาโซลไม่ช่วยเพิ่มค่าการนำโปรตอนภายในพอลิเมอร์ได้ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ความหนืดหลังจากการเติมไอมิดาโซลและเมทริว ไอมิดาโซลลงไปทำให้ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของโปรตอน

He และคณะ(2006) ได้ทดสอบคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของพอลิเบนซิมิดาโซลหลังเติมกรดฟอสฟอริกแล้ว จากการเติมกรด 5 โมลต่อ 1 โมลรีพีตติ้งยูนิต(repeating unit) ทำให้เกิดการบวมน้ำสูงถึง 118 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากกรดไปขยายช่องว่างระหว่างสายโซ่หลังและยังส่งผลให้เกิดการซึมผ่านของก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นและยังทำให้ค่าความแข็งแรงเชิงกลลดลงอีกด้วย แต่สามารถแก้ไขด้วยการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้มากขึ้น และค่าการนำโปรตอนสูงสุดมีค่ามากกว่า 9×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสความชื้นสัมพัทธ์ 5 เปอร์เซ็นต์

5.5 พอลิฟอสฟาซีน(polyphosphazene)

พอลิฟอสฟาซีนมีโครงสร้างดังภาพที่ 12 ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่รีเบอพลิเทียม มีความคงทนต่อสารเคมีและอุณหภูมิได้ดีและสามารถเติมหมู่ฟังก์ชันได้ง่ายที่สายโซ่กิ่ง อีกทั้งยังสามารถเกิดโครงสร้างร่างแหได้จึงได้รับความสนใจนำมาใช้เป็นพอลิเมอร์เมมเบรนในเซลล์เชื้อเพลิง



ภาพที่ 12 โครงสร้างของพอลิฟอสฟาซีน

ที่มา: Guo และคณะ(1999)

Guo และคณะ(1999) ศึกษาคุณสมบัติของพอลิฟอสฟาซีนที่มีการเติมหมู่ซัลโฟเนตและมีการทำโครงสร้างร่างแห เมื่อเติมหมู่ซัลโฟเนตพบว่ามีการแลกเปลี่ยนประจุที่ 1.4 มิลลิอิคววาเลนต์ต่อกรัมพอลิเมอร์ หลังจากนั้นนำไปทำให้เกิดโครงสร้างร่างแหรังสีอัลตราไวโอเล็ตซึ่งเมื่อนำมาทดสอบค่าการนำโปรตอน สามารถให้ค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 4×10^{-2} และ 8.2×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 25 และ 65 องศาเซลเซียสตามลำดับ และมีความทนต่ออุณหภูมิสูงถึง 173 องศาเซลเซียส

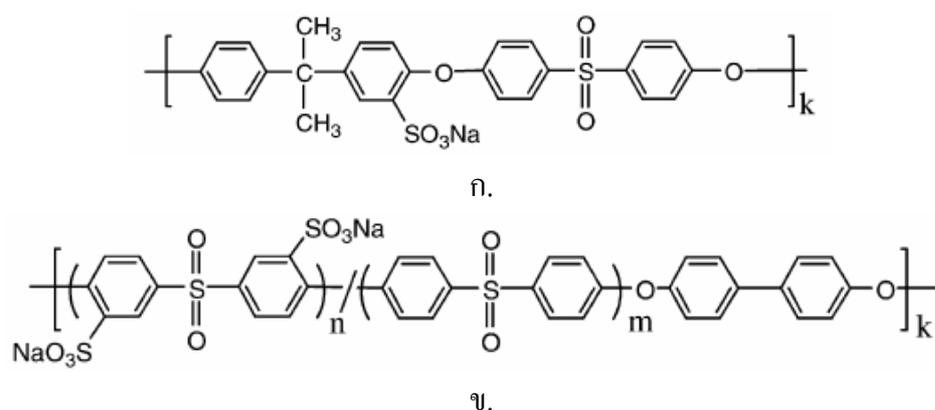
5.6 พอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน(poly(arylene ether sulfone))

Linkous และคณะ(1998) สนใจนำเอาพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนมาทำการซัลโฟเนชันให้เกิดเป็นไอโอโนเมอร์โดยทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้น 96 เปอร์เซ็นต์ ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเกิดขึ้นโดยการนำพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน 10 กรัม ละลายในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 100 มิลลิลิตร โดยปริมาณหมู่ซัลโฟเนตที่ถูกเติมลงในสายโซ่จะขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผลการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่อนำซัลโฟเนตพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน แผ่นเมมเบรนที่ได้มีลักษณะแตกเป็นแผ่นเล็กๆ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่กรดซัลฟูริกเข้มข้นเข้าไปตัดสายโซ่ให้สั้นลง และที่ปริมาณซัลโฟเนต 29.5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำเมมเบรนไปแช่ในน้ำร้อนพบว่าเมมเบรนสามารถละลายน้ำได้ และที่ปริมาณซัลโฟเนตเกินกว่า 29.5 เปอร์เซ็นต์ซัลโฟเนตจะละลายน้ำที่อุณหภูมิห้อง

Wang และคณะ(2002) ทำการสังเคราะห์ซัลโฟเนตพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนด้วยการเริ่มซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อนซึ่งก็คือ 4,4'-ไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟน จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับไบฟีนอลและ 4,4'-ไดคลอโรไดฟีนิลที่ไม่ได้ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนตเพื่อกำหนดจำนวนหมู่ซัลโฟเนตในสายโซ่พอลิเมอร์ ข้อดีของการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อนคือสามารถเติมหมู่ซัลโฟเนตลงบนวงแหวนเบนซีนของ 4,4'-ไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟน ได้ถึงสองหมู่ และง่ายต่อการควบคุมปริมาณหมู่ซัลโฟเนตในพอลิเมอร์เพราะสามารถเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของซัลโฟเนตมอนอเมอร์ได้ตามต้องการ การทดสอบซัลโฟเนตพอลิเมอร์เมมเบรนพบว่าแผ่นเมมเบรนมีความชอบน้ำมากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนต ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนที่มีสัดส่วนของซัลโฟเนตมอนอเมอร์ 40 และ 60 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 0.11 และ 0.17 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ สามารถ

เทียบเคียงกับค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.12 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่สภาวะเดียวกัน

Kang และคณะ(2003) เปรียบเทียบคุณสมบัติของซัลโฟเนตพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟนซึ่งมาจากวิธีการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน 2 แบบ แบบแรกเป็นการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรงโดยทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรง มีการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณหมู่ซัลโฟเนตที่จะเติม และแบบที่สองเป็นการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อนจากนั้นจึงนำซัลโฟเนตมอนอเมอร์มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์อีก 2 ตัว โดยมีการเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างซัลโฟเนตมอนอเมอร์กับมอนอเมอร์ที่ไม่ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน ซึ่งซัลโฟเนตพอลิเมอร์ทั้งสองแบบมีโครงสร้างดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 แสดงโครงสร้างซัลโฟเนตพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟน ก. จากการทำซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรง ข. จากการทำซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อน

จากการเปรียบเทียบพบว่าคุณสมบัติของซัลโฟเนตพอลิเมอร์ในแบบแรกที่ทำปฏิกิริยาเป็นเวลานาน 2.5 ชั่วโมง จะให้ค่าคุณสมบัติใกล้เคียงกับซัลโฟเนตพอลิเมอร์แบบที่ 2 ที่มีสัดส่วนการผสมซัลโฟเนตมอนอเมอร์ในอัตราส่วน 40 เปอร์เซ็นต์

Bac และคณะ(2005) ทดลองผสมซีโอดี โพรเอ(4A) ซีโอดีเบต้า(beta) และฟุมซิลิกาลงในแนฟฟิออนและพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟน โดยละลายพอลิเมอร์ลงในสารละลายไดเมทิลอะซิเตต(dimethyl acetate) แล้วจึงนำซีโอดีมาผสมโดยผ่านเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวของซีโอดีในสารละลายพอลิเมอร์ได้ดียิ่งขึ้น การทดสอบค่าการนำโปรตอนที่

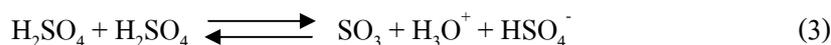
ความชื้นต่างๆ กันพบว่าค่าการนำโปรตอนมีค่าไม่แตกต่างกับแนฟฟิออนมากนักในทุกช่วงความชื้น ยกเว้นแต่แนฟฟิออนผสมซีโอไลต์เบต้าที่ความชื้นสัมพัทธ์ 80 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าการนำโปรตอนประมาณ 4.7×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตรสูงกว่าค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนที่อยู่ระดับ 3.7×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร เมื่อทดสอบค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยคงความชื้นสัมพัทธ์ไว้ที่ 80 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนผสมสารอนินทรีย์มีค่าสูงกว่าค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนในช่วงอุณหภูมิ 313 เคลวินขึ้นไป และมีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดกับแนฟฟิออนผสมซีโอไลต์เบต้าซึ่งที่อุณหภูมิ 373 เคลวินมีค่าการนำโปรตอน 9.2×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ในขณะที่แนฟฟิออนมีค่าการนำโปรตอน 7.2×10^{-3} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และเมื่อทดสอบพอลิอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟนผสมกับซีโอไลต์เบต้าโดยวัดค่าการนำโปรตอนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 80 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิต่างๆ กันพบว่าเมื่อผสมซีโอไลต์ลงในพอลิอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟนทำให้ค่าการนำโปรตอนใกล้เคียงกับแนฟฟิออนในทุกช่วงอุณหภูมิ

6. การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟน

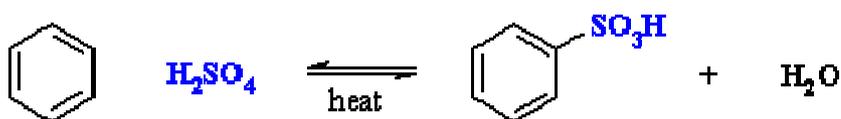
การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟนสามารถแยกออกได้เป็น 2 วิธี คือ ทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรง และทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์แล้วจึงทำนำมาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization)

6.1 การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟนจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรง

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยตรงกับพอลิเมอร์เป็นลักษณะการเกิดปฏิกิริยาแบบการแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์บนอะโรมาติก (electrophilic aromatic substitution) ซึ่งเป็นการเข้ากระทำของอะตอมหรือสารประกอบที่มีประจุบวกหรือสามารถรับอิเล็กตรอนได้เข้ากระทำกับวงแหวนอะโรมาติก การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวลิโนเอเธอร์ซัลโฟนคือการเติมหมู่ซัลโฟเนตลงบนโครงสร้างของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ซึ่งก็คือวงแหวนเบนซีน หมู่ซัลโฟเนตได้มาจากตัวเข้ากระทำซึ่งสามารถให้ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (sulfur trioxide) ได้ เช่น สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้นเป็นต้น โดยที่กรดซัลฟูริกเข้มข้นเมื่อถูกให้ความร้อนจะผลิตซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ออกมาดังสมการที่ 3

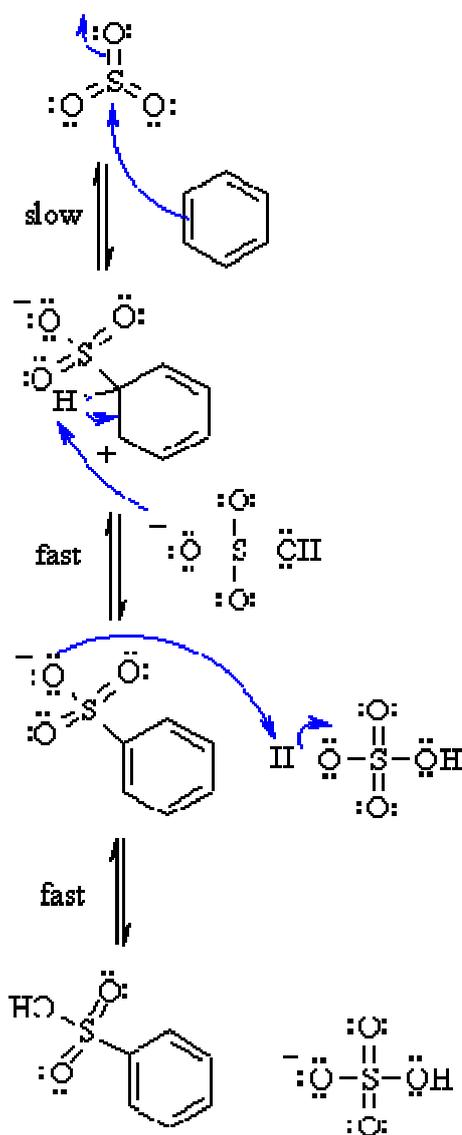


ลักษณะการเกิดซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีนมีปฏิกิริยารวมเป็นไปดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีน

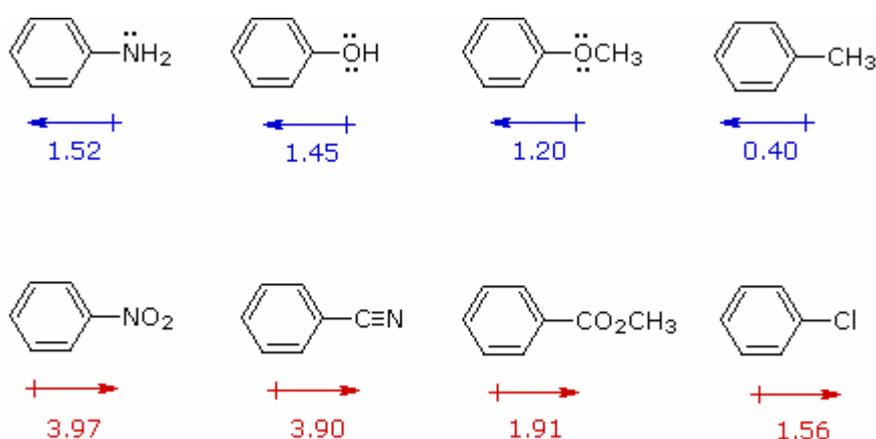
กระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีนเป็นดังภาพที่ 15 เริ่มจากอิเล็กตรอนไพ (π electron) ซึ่งเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดโครงสร้างอะโรมาติกแสดงลักษณะของนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) หรือลักษณะที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ เข้าทำพันธะกับอะตอมซัลเฟอร์ของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ซึ่งแสดงลักษณะของอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) หรือลักษณะที่สามารถรับอิเล็กตรอนได้ โดยการสลายพันธะคู่ที่ทำกับอะตอมออกซิเจนหนึ่งอะตอมทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้น การทำพันธะกันจะเป็นการทำลายโครงสร้างของอิเล็กตรอนไพเกิดเป็นไซคลอเฮกซะไดนิวไอออน (cyclohexadienyl cation) หรืออาเรเนียมไอออน (arenium ion) จากนั้นโปรตอนที่อยู่ตรงตำแหน่งเดียวกับที่หมู่ซัลโฟเนตไอออนเกาะอยู่จะถูกดึงคู่ให้สร้างพันธะกับไฮโดรเจนซัลเฟตไอออนซึ่งเกิดจากขั้นตอนการเกิดซัลเฟอร์ไตรออกไซด์เกิดเป็นกรดซัลฟูริก เมื่อไฮโดรเจนหลุดออกไปทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ จึงเกิดการสร้างอิเล็กตรอนไพเป็นโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติก ที่อะตอมออกซิเจนของหมู่ซัลโฟเนตจะเหลืออิเล็กตรอนอิสระอยู่ จึงดึงคู่กับไฮโดรเจนของกรดซัลฟูริกเพื่อสร้างพันธะเกิดเป็นโครงสร้างที่เสถียรขึ้นและทำให้เกิดไฮโดรเจนซัลเฟต



ภาพที่ 15 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันบนวงแหวนเบนซีน

ตัวแปรสำคัญสองชนิดที่ต้องพิจารณาในการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของ อิเล็กโตรไฟล์ คือองค์ประกอบร่วมของเบนซีนและตำแหน่งที่อิเล็กโตรไฟล์จะเข้าแทนที่ องค์ประกอบร่วมของเบนซีนคือการที่มีธาตุหรือหมู่ฟังก์ชันมาแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจนบนวงแหวนเบนซีน เช่น การมี หมู่ไฮดรอกซี หรือ เมธอกซีเป็นองค์ประกอบร่วมสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์มากกว่าปกติหลายหมื่นเท่า หรือการที่มีหมู่ไนโตรเป็นองค์ประกอบร่วมจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงประมาณหนึ่งล้านเท่า

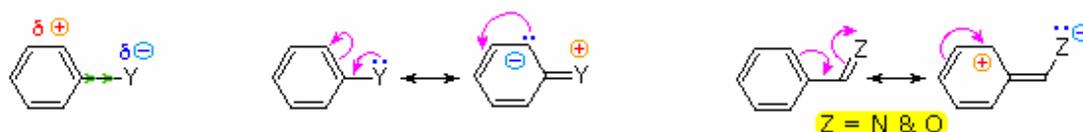
องค์ประกอบร่วมของเบนซีนสามารถแบ่งได้ 2 ประเภทตามลักษณะที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ที่เปลี่ยนแปลงไป คือ องค์ประกอบร่วมที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา(activation) และองค์ประกอบร่วมที่ลดอัตราการเกิดปฏิกิริยา(deactivation) การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากความสามารถในการดึงหรือให้อิเล็กตรอนขององค์ประกอบร่วมของเบนซีนซึ่งสามารถวัดได้จากค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุล(molecule dipole moment) ดังภาพที่ 16 องค์ประกอบร่วมที่ทำให้เบนซีนมีลักษณะที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้แสดงในลูกศรสีน้ำเงินซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนถูกดึงไปยังวงแหวนเบนซีนซึ่งจัดว่าเป็นองค์ประกอบร่วมประเภทเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับลูกศรสีแดงหมายความว่าอิเล็กตรอนถูกดึงไปยังองค์ประกอบร่วมซึ่งจัดว่าเป็นองค์ประกอบร่วมประเภทลดอัตราการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 16 องค์ประกอบร่วมของเบนซีน

องค์ประกอบร่วมเบนซีนที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดจาก 2 ปัจจัย ปัจจัยแรกคือผลจากการเหนี่ยวนำขององค์ประกอบเบนซีน ธาตุซึ่งไม่ใช่โลหะและคาร์บอนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี(electronegativity) มากกว่าธาตุไฮโดรเจน เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจนและฮาโลเจน(halogen) จะสร้างพันธะซิกมา(sigma-bonds) ซึ่งจะเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนไปทางธาตุขององค์ประกอบร่วม ส่งผลให้ลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของอิเล็กโตรไฟล์ดังภาพที่ 17 ปัจจัยที่สองคือผลของการรวมอิเล็กตรอนของหมู่ขององค์ประกอบกับวงแหวนอะโรแมติก ผลของการรวมอิเล็กตรอนช่วยให้อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ทำพันธะถูกให้หรือรับเข้าและออกจากวงแหวนเบนซีน เมื่อหมู่ขององค์ประกอบมีอิเล็กตรอนคู่อิสระเหลืออยู่ เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน และหมู่ฮาโลเจน อิเล็กตรอนคู่อิสระสามารถวิ่งเข้าไปในวงแหวนอะโรแมติกได้ผ่านชั้นอิเล็กตรอนไพหรือเรียกว่าการรีโซแนนซ์ จนท้ายที่สุดจะทำให้เกิดเป็นพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างหมู่ขององค์ประกอบร่วม

และวงแหวนเบนซีน ซึ่งจะเป็นการดึงอิเล็กตรอนออกจากวงแหวน สำหรับบางองค์ประกอบร่วม เช่น ไนโตรเจน และออกซิเจนมีอิทธิพลจากทั้งสองปัจจัย แต่ปัจจัยที่สองส่งผลให้เห็นเด่นชัดกว่า ปัจจัยแรกจึงทำให้องค์ประกอบร่วมที่ประกอบไปด้วยไนโตรเจนหรือออกซิเจนและอิเล็กตรอนคู่อิสระสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา แต่สำหรับธาตุในหมู่ฮาโลเจนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงทำให้ปัจจัยแรกมีผลมากกว่าและเป็นผลให้เบนซีนที่มีองค์ประกอบร่วมเป็นธาตุหมู่ฮาโลเจนลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาลง

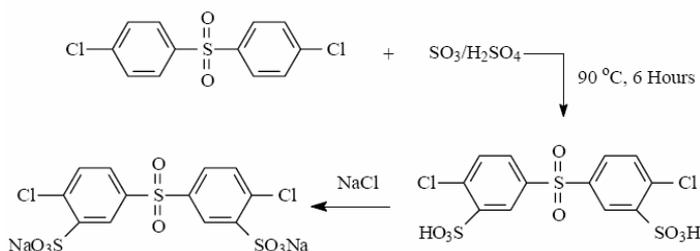


ภาพที่ 17 ลักษณะผลจากการมีองค์ประกอบร่วมของเบนซีน

6.2 การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ก่อนทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน(Harrison, 2002)

การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรงมีข้อเสียสำคัญก็คือการควบคุมการแทนที่หมู่ซัลโฟเนตเป็นไปได้อย่างซึ่งการแทนที่จะแปรผันตามอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา จึงมีกลุ่มวิจัยหันมาให้ความสนใจกับการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์โดยเริ่มจากการทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เสียก่อนให้ได้ซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์แล้วจึงนำมาทำพอลิเมอร์โดยผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งวิธีนี้สามารถควบคุมสัดส่วนของหมู่ซัลโฟเนตชั้นในพอลิเมอร์ได้ดีกว่าโดยการผสมสัดส่วนระหว่างซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์กับมอนอเมอร์ที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา

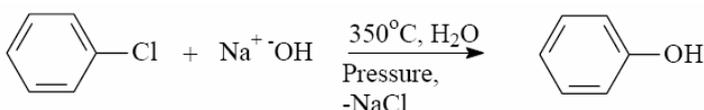
Ueda และคณะถือได้ว่าเป็นกลุ่มวิจัยแรกที่สังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนจากซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์ ซึ่งมอนอเมอร์จะถูกนำมาทำปฏิกิริยากับกรดฟuming sulfuric acid) เพื่อให้ได้ซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์ตามภาพที่ 18



ภาพที่ 18 การสังเคราะห์ซัลโฟเนตมอนอเมอร์

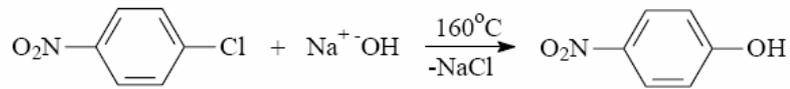
ต่อมา McGrath และคณะได้ปรับปรุงวิธีการนี้เพื่อสังเคราะห์ซัลโฟเนตพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟนสำหรับนำไปใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง McGrath และคณะได้แก้ไขวิธีการสังเคราะห์มอนอเมอร์จากวิธีของ Ueda และคณะเพื่อให้ได้ร้อยละผลที่ได้ของซัลโฟเนตมอนอเมอร์มากขึ้น จากนั้น McGrath และคณะได้นำพอลิเมอร์มาผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบการเติมโตแบบก้าวกระโดด (step growth polymerization) โดยใช้หลักของปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์บนองค์ประกอบร่วมของอะโรแมติก (nucleophilic aromatic substitution)

โดยส่วนใหญ่ poly(arylene ether) นิยมใช้กระบวนการสังเคราะห์โดยมีกระบวนการทำปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์บนองค์ประกอบร่วมของอะโรแมติกซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ที่มีธาตุหมู่เฮไลนเป็นองค์ประกอบร่วม กระบวนการสังเคราะห์จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงเพราะอะโรแมติกเฮไลนไม่ไวต่อการทำปฏิกิริยาเนื่องจากลักษณะของพันธะรีโซแนนซ์ในอะโรแมติกดังเช่นตัวอย่างการทำปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์กับคลอโรเบนซีนดังภาพที่ 19



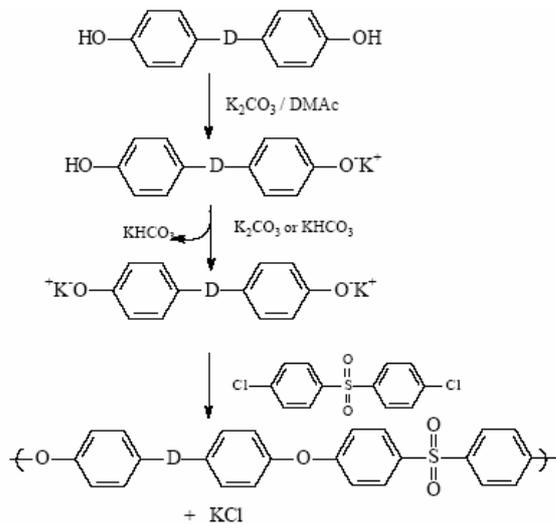
ภาพที่ 19 ปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์กับคลอโรเบนซีน

ต่อมาได้มีการดัดแปลงวิธีการสังเคราะห์ให้สามารถทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยการหาหมู่บังคับประกอบอีกหมู่มาดึงอิเล็กตรอนให้ออกจากธาตุหมู่เฮไลนบนอะโรแมติกทำให้มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามากขึ้นดังภาพที่ 20



ภาพที่ 20 ผลกระทบขององค์ประกอบร่วมต่อการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์

McGrath และคณะได้นำกระบวนการนี้มาสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยมีโปแทสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเนี่ยวนำให้เกิดองค์ประกอบนิวคลีโอไฟล์และมีตัวทำละลายคือไดเมทิลอะเซตเตมายด์ โดยมีกระบวนการของการเกิดปฏิกิริยาดังภาพที่ 21



ภาพที่ 21 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะริลอีเธอร์ซัลโฟเนอ

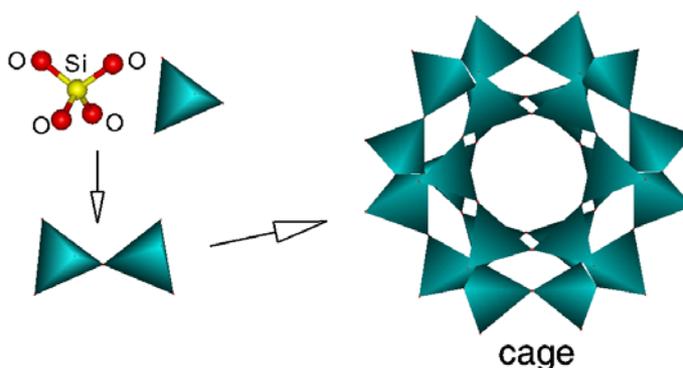
ซีโอไลต์

Bell(2001) ซีโอไลต์เป็นแร่ที่มีลักษณะเป็นของแข็งมีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็ก (microporous)ซึ่งมีรูปร่างลักษณะที่แน่นอน คำว่าซีโอไลต์มาจากนักวิชาการเกี่ยวกับแร่ชาวสวีเดน A.F. Cronstedt โดยปกติโครงสร้างของซีโอไลต์จะประกอบไปด้วยซิลิกอน อลูมิเนียมและ ออกซิเจนเป็นโครงสร้างหลักซึ่งจะมีประจุเป็นลบและจะมีไอออนโลหะอื่นซึ่งมีประจุบวก น้ำ หรือ โมเลกุลอื่นๆ อยู่ในรูพรุน โดยส่วนมากซีโอไลต์แปรรูปมาจากแร่ธรรมชาติที่มีอยู่ตามที่ต่างๆ ทั่วโลกซึ่งใช้เวลาเป็นพันๆ หรือเป็นล้านปีในการเกิด และมีบางส่วนที่มนุษย์เป็นผู้ผลิตขึ้น ซึ่งซี

โอไลต์แต่ละแบบก็มีคุณลักษณะและวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้แตกต่างกันทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและการทดลอง

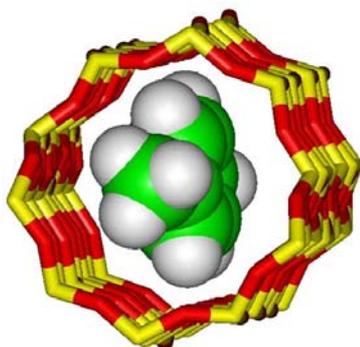
จากคุณลักษณะที่มีรูพรุนสูงทำให้ซีโอไลต์ถูกนำไปใช้ในหลายด้านมีการซื้อขายกันหลายล้านตันต่อปี เช่น นำไปใช้ในอุตสาหกรรมทางปิโตรเคมีคอล เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนในการบำบัดน้ำ และเป็นตัวดูดซับก๊าซและสารละลาย เป็นต้น ซึ่งบางครั้งซีโอไลต์จะถูกเรียกว่าโมเลกุลลาร์ซีฟ(molecular sieves)

ลักษณะหน้าตาของซีโอไลต์แต่ละชนิดมีความแตกต่างระหว่างโครงสร้างหลักซึ่งเกิดจากการสร้างโครงข่ายของกลุ่มอะตอมรูปปริมาตรซึ่งมีอะตอมซิลิกอนเป็นศูนย์กลางอยู่ในและมีอะตอมออกซิเจนเป็นมุมทั้งสิ้น กลุ่มอะตอมรูปปริมาตรนี้สามารถต่อเข้าด้วยกันด้วยมุมแต่ละมุมของรูปปริมาตรดังภาพที่ 22 และ โครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการต่อกันของกลุ่มอะตอมรูปปริมาตรนี้จะทำให้เกิดโครงสร้างช่องว่างภายในในรูปแบบต่างๆ ซึ่งจะมีขนาดช่องว่างที่แน่นอนประมาณ 3 ถึง 10 อังสตรอม ที่สามารถให้โมเลกุลขนาดเล็กเข้าไปได้



ภาพที่ 22 โครงข่ายกลุ่มอะตอมรูปปริมาตร

คุณสมบัติทางการคัดเลือกโมเลกุลที่จะเข้าไปยังช่องว่างภายในโครงสร้างทำให้ซีโอไลต์ถูกนำไปใช้ทางการดูดซับ โดยซีโอไลต์ยอมให้สารบางชนิดลอดผ่านไปและสารส่วนที่เหลือไม่สามารถลอดผ่าน เช่น ในการทำให้พาราไซลีนบริสุทธิ์ด้วยซิลิกาไลต์(silicalite) ดังภาพที่ 23



ภาพที่ 23 พาราไซคลินภายในโพรงของซีโอไลต์

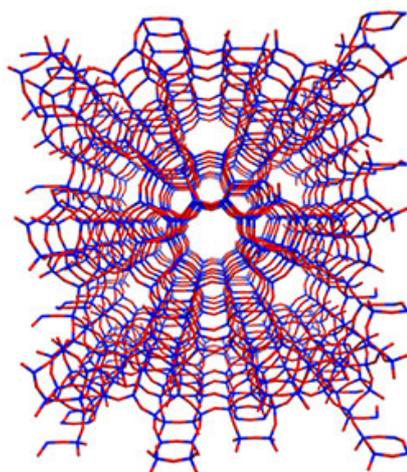
และการที่ซีโอไลต์มีไอออนอยู่ภายในทำให้ถูกนำไปใช้เป็นตัวดูดความชื้นได้ดี ในทางกลับกันก็มีซีโอไลต์บางส่วนที่ไม่ชอบน้ำก็จะถูกนำไปใช้ในการดูดซับตัวทำละลายอินทรีย์ บางส่วนถูกนำไปใช้ในการแยกก๊าซเนื่องจากก๊าซแต่ละชนิดมีการตอบสนองต่อไอออนโลหะแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน

ซีโอไลต์บางชนิดมีไอออนของโลหะซึ่งสามารถหลุดออกจากโพรงภายในของซีโอไลต์ได้โดยง่ายเช่น โซเดียมไอออน หรือ โพแทสเซียมไอออน ซึ่งทำให้ซีโอไลต์ง่ายต่อการแลกเปลี่ยนไอออนโลหะนี้เมื่ออยู่ในสารละลาย ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้ซีโอไลต์ถูกนำไปใช้ในการลดความกระด้างของน้ำ โดยไอออนโลหะที่อยู่ในซีโอไลต์จะถูกแลกเปลี่ยนกับไอออนโลหะในน้ำกระด้างเช่น แคลเซียมไอออนและแมกนีเซียมไอออน

ซีเอสเอ็มไฟว์(ZSM-5)

Harrison(2005) ตัวเร่งปฏิกิริยา Heterogeneous ที่ทำมาจากซีโอไลต์ถูกใช้ในอุตสาหกรรมเคมีทางด้านการเปลี่ยนรูปโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของสารประกอบอะโรมาติก(alkylation of aromatic compounds) ซีเอสเอ็มไฟว์ถือเป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกพัฒนาขึ้นโดยโมบิลลอย ซีเอสเอ็มไฟว์มีโครงสร้างดังภาพที่ 24 องค์ประกอบของซีเอสเอ็มไฟว์จะมีสัดส่วนซิลิกาต่ออลูมินาสูง อลูมินาทำให้ซีโอไลต์มีประจุลบจึงทำให้ซีเอสเอ็มไฟว์ต้องการประจุบวกเพื่อทำให้เป็นกลางซึ่งก็คือไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอน ส่งผลให้ซีโอไลต์ชนิดนี้มีความเป็นกรดสูง สามารถให้โปรตอนได้ดีซึ่งเป็นส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาและเร่งปฏิกิริยาเคมี

ซีเอสเอ็มไฟว์ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่มีความสามารถที่หลากหลาย โดยส่วนมากซีเอสเอ็มไฟว์ใช้ในปฏิกิริยาแปรสภาพสารไฮโดรคาร์บอนเช่น เมต้าไซลีนเปลี่ยนเป็นพาราไซลีน เป็นต้น



ภาพที่ 24 โครงสร้างของซีเอสเอ็มไฟว์

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. การสังเคราะห์และเตรียมซัลโฟเนต็ดพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟน

1.1 เครื่องกวนแม่เหล็กและแบบเชิงกล

1.2 เตาอบลมร้อนและสูญญากาศ

2. เครื่องมือวิเคราะห์แผ่นเมมเบรน

2.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด หรือ เอฟทีไออาร์(Fourier Transform Infrared(FTIR) Spectrophotometer: Perkin Elmer model FTIR spectrum GX)

2.2 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริมิเตอร์ หรือ ดีเอสซี(Differential Scanning Calorimeter(DSC): STD 2960 Simultaneous DSC-TGA)

2.3 เครื่องมือวัดค่าความต้านทาน 4 แท่งทดสอบ(HP Milliohmmeter 4338A)

2.4 เซลล์สำหรับวัดค่าการนำโปรตอน

2.5 อุปกรณ์ให้ความชื้น

2.6 เครื่องมือทดสอบความแข็งแรงเชิงกล(Universal testing machine: Hounsfield H50KS)

2.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด(Scanning Electron Microscopy(SEM): Jeol model JSM-56002v)

2.8 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ หรือเอ็นเอ็มอาร์(Nuclear Magnetic Resonance (NMR): Bruker model Avance 300)

สารเคมี

1. สารเคมีในการสังเคราะห์และเตรียมซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนต

- 1.1 พอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนต(Solvay Radel-R[®])
- 1.2 คลอโรฟอร์ม(BDH AnalaR[®])
- 1.3 ไดเมทิลอะซิเตต(N,N'-Dimethylacetamide, Carlo)
- 1.4 กรดฟumingซัลฟูริก(Sulfuric acid fuming 65% SO₃, Merck)
- 1.5 ก๊าซไนโตรเจน(High purity nitrogen gas 99.99%, TIG)
- 1.6 ซีเอสเอ็มไฟว์(ZSM-5: 30 SiO₂/Al₂O₃ mole ratio, Zeolyst)

2. สารเคมีในการทดสอบค่าการแลกเปลี่ยนประจุ

- 2.1 โซเดียมคลอไรด์(Sodium chloride, Carlo Erba)
- 2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์(Sodium hydroxide, Merck)
- 2.3 ฟีนอล์ฟทาเลอิน(Phenolphthalein)

วิธีการ

1. การสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนต

- 1.1 การสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนตวิธีที่ 1(Harrison, 2002)

ละลายไตรคลอโรไธฟีนีวซัลโฟเนตในกรดฟumingซัลฟูริก หลังจากมอนอเมอร์ละลายจนหมดเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชม. เทสารละลายลงในน้ำดีไอออนไนซ์ เข้มจัดจากนั้นเทสารละลายเกลือเย็นลงไปเพื่อให้เกิดการตกตะกอน กรองเอาตะกอนออกมาละลายในน้ำดีไอออนไนซ์ แล้วปรับพีเอช(pH) ให้ค่าอยู่ที่ 6-7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เติมเกลือลงไปในสารละลายอีกครั้ง แล้วจึงกรองเอาตะกอนไปละลายด้วยสารละลายน้ำดีไอออนไนซ์ ผสม

เมทธานอลก่อนนำมาตกผลึกเพื่อให้ได้ซัลโฟเนเต้คมอนอเมอร์ที่บริสุทธิ์ กรองเอาตะกอนออกมา
อบด้วยเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

ซัลโฟเนเต้คโคคลอโรไคฟีนิวซัลโฟนจากขั้นตอนแรกผสมกับโคคลอโรไคฟีนิว
ซัลโฟนไบฟีนอลและโพแทสเซียมคาร์บอเนตในสารละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทริว-2-ไพ
โรลิโดน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชม. จากนั้นค่อยๆ เพิ่มอุณหภูมิ
ไปที่ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 ชม. ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วเติมไดเมทริวอะเซตมา
ลงไป กรองเอาตะกอนออกเพื่อนำเอาสารละลายไปตกตะกอนด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ แล้วนำมาล้าง
ตะกอนด้วยน้ำดีไอออนไนซ์อีกหลายรอบ อบตะกอนที่ได้ด้วยเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศา
เซลเซียสเป็นเวลา 12 ชม. จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 120 องศาเซลเซียส อบต่อเป็นเวลา 24 ชม.

1.2 การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต้คพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 2 (Jiang และคณะ, 2005)

ละลายพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนในกรดซัลฟูริกที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เพื่อทำ
ปฏิกิริยาโดยได้เปลี่ยนแปลงระยะเวลาของการทำปฏิกิริยาเป็น 3 8 14 20 และ 24 ชั่วโมง แล้ว
ตกตะกอนในน้ำดีไอออนไนซ์ ล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และตามด้วยเมธานอล
ก่อนนำไปอบแบบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดลองคล้าย
กันที่ 30 องศาเซลเซียส แต่ละอุณหภูมิลงเหลือ 20 องศาเซลเซียส ขณะทำปฏิกิริยาและใช้เวลาการ
ทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง

1.3 การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต้คพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 3 (Gohil และคณะ, 2006)

นำพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนมาละลายในคลอโรฟอร์มโดยมีสัดส่วน 1 กรัมของพอลิ
เมอร์ต่อ 10 มิลลิลิตรของคลอโรฟอร์ม เมื่อละลายพอลิเมอร์แล้วลดอุณหภูมิของสารละลายให้อยู่
ที่ 2 องศาเซลเซียส เติมสารละลายที่ผสมกันระหว่างกรดฟุ่มมิงซัลฟูริกกับคลอโรฟอร์มซึ่งมี
สัดส่วนระหว่างพอลิเมอร์ กรดฟุ่มมิง และคลอโรฟอร์มเป็น 2 กรัม : 1 มิลลิลิตร : 10 มิลลิลิตร โดย
เติมสารละลายในลักษณะเป็นหยด เมื่อหยดครบจนหมดปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อเป็นเวลา 15 นาที

จากนั้นนำมาตากตะกอนด้วยเมธานอล ตะกอนที่ได้คือซัลโฟเนตเคปอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟน จากนั้นนำพอลิเมอร์มาอบในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

2. การเตรียมแผ่นเมมเบรน

พอลิเมอร์ถูกละลายในไดเมทิลอะเซตตามายให้มีความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์ นำสารละลายพอลิเมอร์เทลงบนแผ่นกระจกที่มีการกั้นขอบด้วยเทปกาว แล้วนำแผ่นกระจกเข้าไปอบในเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นลอกแผ่นพอลิเมอร์ออกจากแผ่นกระจก แล้วอบในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

3. การเตรียมแผ่นเมมเบรนผสม

กำหนดความหนาของแผ่นเมมเบรนผสมที่คาดว่าจะได้ แล้วใช้ปริมาตรนั้นนำไปหาน้ำหนักของพอลิเมอร์โดยให้เป็น 100 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักรวมของพอลิเมอร์ผสมเพื่อนำไปคำนวณน้ำหนักพอลิเมอร์และซีโอไลต์ที่จะผสมโดยคิดตามสัดส่วนซีโอไลต์ 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำพอลิเมอร์มาละลายกับไดเมทิลอะเซตตามายให้มีความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์ แล้วจึงผสมซีโอไลต์ลงในสารละลายพอลิเมอร์โดยในเครื่องกวนเหนือเสียงเป็นเวลา 15 นาที เมื่อกวนเสร็จให้เทสารละลายพอลิเมอร์ผสมลงบนแผ่นกระจกที่มีการกั้นขอบด้วยเทปกาว นำแผ่นกระจกอบในเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. จากนั้นลอกแผ่นพอลิเมอร์ออกจากแผ่นกระจก แล้วอบในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม.

4. การทดสอบการละลายน้ำ

นำเมมเบรนมาแช่ลงในน้ำดีไอออนไนซ์ ที่อุณหภูมิห้องและอ่างกับไอน้ำเดือดเพื่อคุณลักษณะการละลายและเวลาที่ทำให้แผ่นเมมเบรนละลาย

5. การวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุ

นำเมมเบรนที่ผ่านการอบมาซึ่งน้ำหนักแผ่นเมมเบรนแห้งแล้วบันทึกค่า จากนั้นแช่แผ่นเมมเบรนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 50 – 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. โดยมีการคนตลอดเวลา ดึงสารละลายหลังแช่เมมเบรนแล้วมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ โดยมีฟีนอลาทินเป็นสารแสดงจุดยุติ บันทึกค่าปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต นำค่าปริมาตรของสารละลายที่ได้มาหาจำนวนโมล ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ถูกใช้ในการไทเทรตแล้วนำมาคำนวณดังสมการที่ 3 จะได้ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ มีหน่วยเป็นมิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัม (meq/g)

$$\text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ} = \frac{(\text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตรที่ใช้ไทเทรต})_{\text{โซเดียมไฮดรอกไซด์}}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \quad (3)$$

โดยที่ ค่าการแลกเปลี่ยนประจุมีหน่วยเป็นมิลลิอิควิวาเลนต์

ความเข้มข้นของสารละลายมีหน่วยเป็นโมลาร์

ปริมาตรของสารละลายที่ใช้มีหน่วยเป็นมิลลิลิตร

น้ำหนักเมมเบรนแห้งมีหน่วยเป็นกรัม

6. การทดสอบค่าการดูดซับน้ำ

อบแผ่นเมมเบรนในเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชม. นำมาซึ่งน้ำหนักและบรรจุค้ำไว้ จากนั้นนำไปอบต่ออีก 1 ชม. แล้วนำมาชั่งน้ำหนักโดยเปรียบเทียบค่าที่ได้กับน้ำหนักที่ได้ตอนแรก ถ้าไม่เท่ากันให้นำไปอบในเตาอบต่ออีก 1 ชม. แล้วนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อนำมาเปรียบเทียบกับน้ำหนักที่ได้ก่อนหน้าจนมีค่าเท่ากัน จากนั้นนำแผ่นเมมเบรนที่ผ่านการอบแล้วมาแช่ในน้ำไอออนไนซ์ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชม. นำมาซึ่งน้ำหนักและบรรจุค้ำไว้ จากนั้นนำไปแช่ในน้ำไอออนไนซ์ต่ออีก 1 ชม. แล้วนำแผ่นเมมเบรนขึ้นมาซึ่งน้ำหนักโดยเปรียบเทียบค่าที่ได้กับน้ำหนักที่ได้ตอนแรก ถ้าไม่เท่ากันให้นำไปแช่ในน้ำไอออนไนซ์ต่ออีก 1 ชม. แล้วนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อนำมาเปรียบเทียบกับน้ำหนักที่ได้ก่อนหน้าจนมีค่าเท่ากัน จากนั้นนำน้ำหนักแผ่นเมมเบรนแห้งและน้ำหนักแผ่นเมมเบรนอิมัวด้วยน้ำมาคำนวณตามสมการที่ 4

$$\text{ค่าการดูดซับน้ำ} = \frac{\text{น้ำหนักเมมเบรนอิ่มตัว} - \text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \times 100 \quad (4)$$

7. การทดสอบค่าการนำโปรตอน

ตัดแผ่นเมมเบรนผสมขนาดความกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 4 เซนติเมตรวัดความหนาของแผ่นเมมเบรนแล้วบรรจุที่ค่าไว้ นำแผ่นเมมเบรนไปแช่ในน้ำไอออนไนซ์เป็นเวลา 24 ชม. แล้วจึงนำขึ้นมาวางบนเซลล์สำหรับวัดค่าการนำโปรตอน ซึ่งจะบรรจุลงในเครื่องมือควบคุมความชื้นให้ความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ เซลล์ประกอบไปด้วยแท่งวางแผ่นเมมเบรนซึ่งมีแผ่นแพลตตินั่มสองแผ่นเป็นตัวจ่ายกระแสไฟฟ้า และลวดแพลตตินั่มสองเส้นสำหรับวัดค่า เครื่องมือควบคุมความชื้นมีช่องปล่อยก๊าซไฮโดรเจนซึ่งมีการเพิ่มความชื้นแล้วผ่านเข้ามาได้ ต่อเครื่องมือวัดค่าความต้านทานเข้ากับเซลล์ ที่ระบบให้ปรับสมดุลประมาณ 30 นาที จึงทำการอ่านค่าความต้านทานที่ได้ จากนั้นนำค่าความต้านทานมาคำนวณหาค่าการนำโปรตอนตามสมการที่ 5

$$\text{ค่าการนำโปรตอน} = \frac{\text{ระยะห่างระหว่างลวดแพลตตินั่ม}}{\text{ค่าความต้านทาน} \times \text{พื้นที่หน้าตัดของแผ่นเมม}} \quad (5)$$

โดยที่ ค่าการนำโปรตอนมีหน่วยเป็นซีเมนต์ต่อเซนติเมตร

ระยะห่างระหว่างลวดแพลตตินั่มมีหน่วยเป็นเซนติเมตร

ค่าความต้านทานมีหน่วยเป็นโอห์ม

พื้นที่หน้าตัดของแผ่นเมมเบรนมีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร

8. การทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงกล

ตัดแผ่นเมมเบรนผสมขนาดความกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตรวัดความหนาของแผ่นเมมเบรนแล้วนำเมมเบรนไปวางไว้ในอุปกรณ์สำหรับอบเมมเบรนที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 100 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ 25 80 120 และ 150 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมที่ใช้ในการทดสอบมี 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แผ่นเมมเบรนที่ผ่านการอบใน

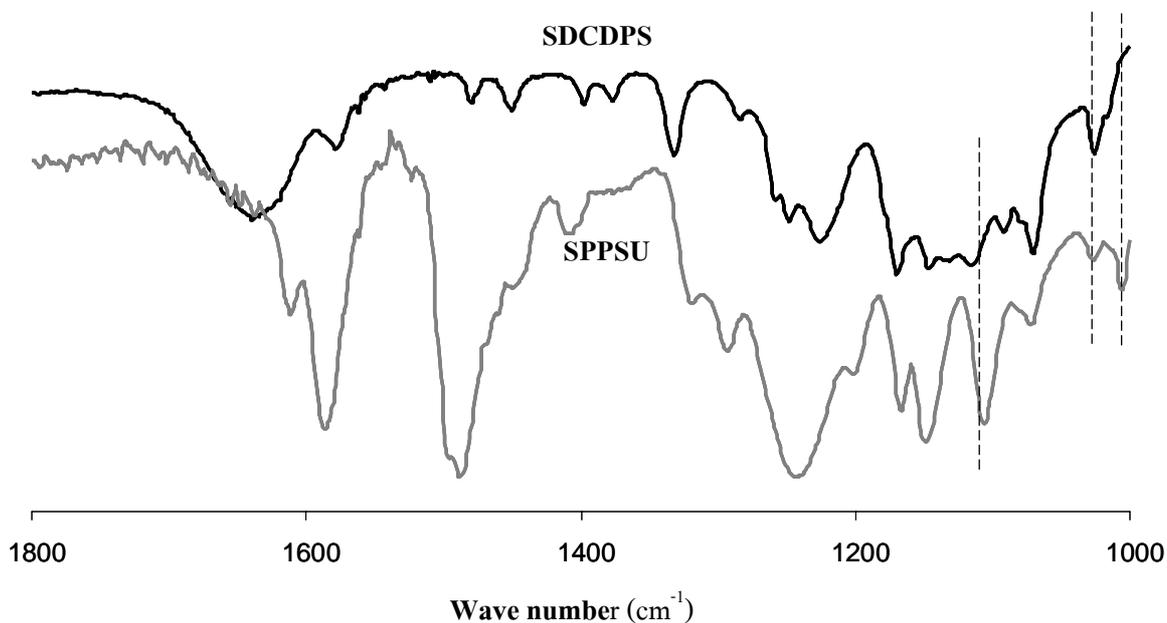
สภาวะต่างๆ แล้วจะนำไปเข้าเครื่องวัดความแข็งแรงเชิงกล โดยมีการตั้งค่าระยะห่างระหว่างตัวจับเท่ากับ 5 เซนติเมตร อัตราเร็วในการดึงเท่ากับ 0.2 มิลลิเมตรต่อนาที

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิเอธิลีนอีเทอร์ซัลโฟน

การทดสอบว่าซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์ที่ได้นั้นประสบความสำเร็จสามารถนำไปทดสอบค่าอื่นๆ ต่อไปได้จะต้องทดสอบว่ามีหมู่ซัลโฟเนตติดอยู่บนสายโซ่หรือไม่ และทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพก็คือสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนได้หรือไม่ มีความทนทานต่อความชื้น ต่ออนุมูลอิสระได้ดีหรือไม่

ในการสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิเอธิลีนอีเทอร์ซัลโฟนวิธีที่ 1 ได้ตะกอนหลังอบมีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาล จากนั้นจึงนำมาละลายในไดเมทิลอะเซตตามยแล้วทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรน พบว่าแผ่นเมมเบรนมีลักษณะเปราะ แตกเป็นชิ้นเล็กๆ ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นสมบูรณ์ได้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือเอฟทีไออาร์ ของซัลโฟเนตเต็ดมอนอเมอร์และซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์เป็นดังภาพกราฟดังภาพที่ 25



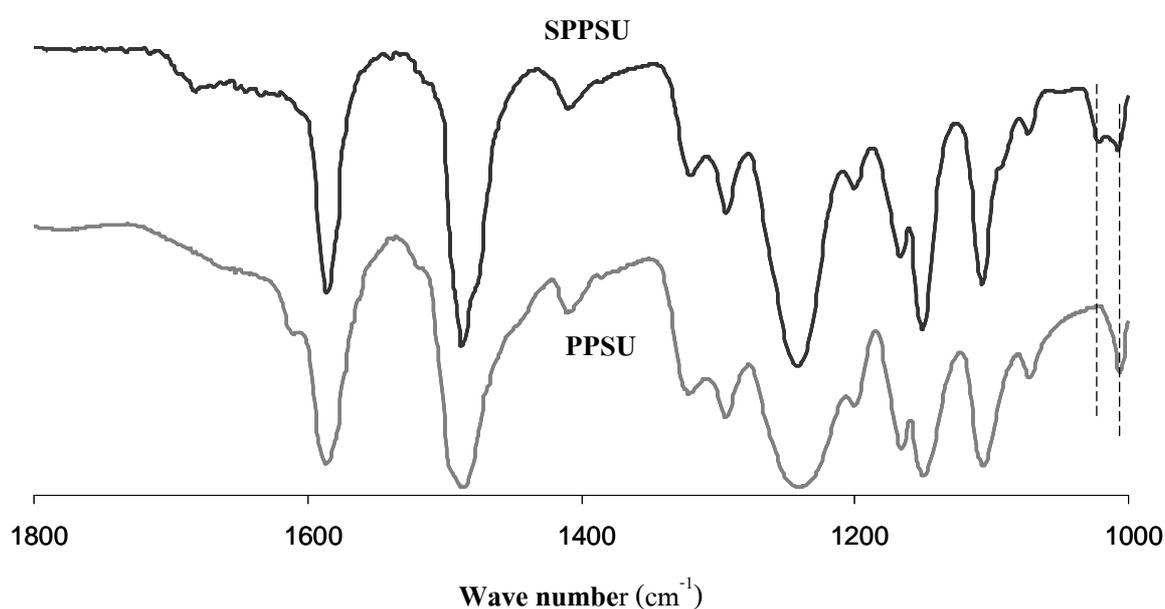
ภาพที่ 25 กราฟเอฟทีไออาร์ ของซัลโฟเนตเต็ดมอนอเมอร์(SDCDPS) และซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์ (SPPSU)

จากภาพที่ 25 เส้นกราฟของซัลโฟเนตคอลลอยด์แสดงให้เห็นว่ามียอดกราฟที่ 1024 และ 1110 ซึ่งใกล้เคียงกับตำแหน่งยอดกราฟของหมู่ซัลโฟเนตบนวงแหวนเบนซีนตามที่ W.Harrison ได้พบในปี พ.ศ.2002 แสดงให้เห็นผลสำเร็จในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับมอนอเมอร์ไดคลอโรไดฟีนิลซัลโฟน นอกจากนี้ยังพบยอดกราฟดังกล่าวด้วยสำหรับซัลโฟเนตคอลลอยด์ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายังคงมีหมู่ซัลโฟเนตติดอยู่บนวงแหวนเบนซีน ส่วนยอดกราฟของซัลโฟเนตคอลลอยด์ที่ตำแหน่ง 1006 แสดงให้เห็นการมีพันธะอีเธอร์ในการเชื่อมต่อเป็นสายโซ่ แต่เมื่อนำซัลโฟเนตคอลลอยด์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนจะได้แผ่นเมมเบรนมีลักษณะแตกเปราะ จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนโปรตอน โดยสาเหตุที่ทำให้เมมเบรนมีลักษณะแตกเปราะน่าจะมาจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้นั้นมีสายโซ่ที่สั้นซึ่งน่าจะเกิดจากขณะทำปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากระบบไม่ดีพอและไม่ได้อยู่ในสภาวะของระบบปิดอย่างสมบูรณ์ ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เช่นนี้ โพลีเอทิลีนคาร์บอเนตจะถูกไฮโดรเจนแทนที่ตรงตำแหน่งของโพลีเอทิลีนจนสุดท้ายได้เป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์(Harrison, 2002) อีกทั้งอากาศซึ่งมีความชื้นผ่านเข้ามาในระบบการสังเคราะห์และก๊าซไนโตรเจนที่ปล่อยเข้ามาใส่อากาศออกจากระบบไม่ได้มีตัวกรองความชื้น ซึ่งความชื้นหรือน้ำในอากาศมีผลอย่างมากทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์เช่นนี้เกิดอย่างไม่สมบูรณ์ ยิ่งความชื้นในบรรยากาศมีมากจะยิ่งส่งผลมากขึ้นตามไปด้วย

การสังเคราะห์ซัลโฟเนตคอลลอยด์อีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 2 หลังอบเสร็จได้ตะกอนเป็นก้อนพอลิเมอร์สีขาว เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มพบว่าสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเหนียวและใส การทดสอบด้วยการนำเมมเบรนไปแช่น้ำพบว่าแผ่นฟิล์มซัลโฟเนตคอลลอยด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สภาวะอุณหภูมิ 20 และ 30 องศาเซลเซียส และทุกช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาละลายน้ำทั้งหมด และพบว่าซัลโฟเนตคอลลอยด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ใช้เวลามากกว่าในการละลายในน้ำ นอกจากนี้แผ่นฟิล์มที่ได้จากสภาวะเหล่านี้ยังไม่สามารถทนความชื้นที่อุณหภูมิสูง โดยแผ่นเมมเบรนเมื่อสัมผัสกับอากาศซึ่งมีความชื้นและอุณหภูมิสูงจะเกิดการเสีกรูปและละลาย ซึ่งสาเหตุที่ทำให้แผ่นเมมเบรนเหล่านี้ละลายในน้ำหรือทนความชื้นไม่ได้นี้น่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงของกรดซัลฟูริกเข้มข้น โดยกรดนี้จะตัดสายโซ่ของพอลิเมอร์ (Harrison, 2002; Roziere และ Jones, 2003) นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าการลดอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา (จาก 30 เป็น 20 องศาเซลเซียส) ทำให้เมมเบรนที่ได้ใช้เวลานานขึ้นในการละลายน้ำ (Vetter และคณะ, 2005)

การสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนวิธีที่ 3 หลังจากอบเสร็จจะก่อนที่ได้ออกมาเป็นก้อนพอลิเมอร์สีขาว เมื่อนำมาขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนได้เป็นแผ่นเมมเบรนเหนียวและใส ผลการทดสอบแช่น้ำพบว่าแผ่นเมมเบรนไม่ละลายในน้ำ และไม่มีการเสียรูป จึงเหมาะสมที่จะใช้นำมาทดสอบคุณสมบัติอื่นๆ ของการเป็นพอลิเมอร์ที่นำไปรตอนได้

ผลการทดสอบจากเครื่องมือเอฟทีไออาร์ของซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเป็นดังภาพที่ 26

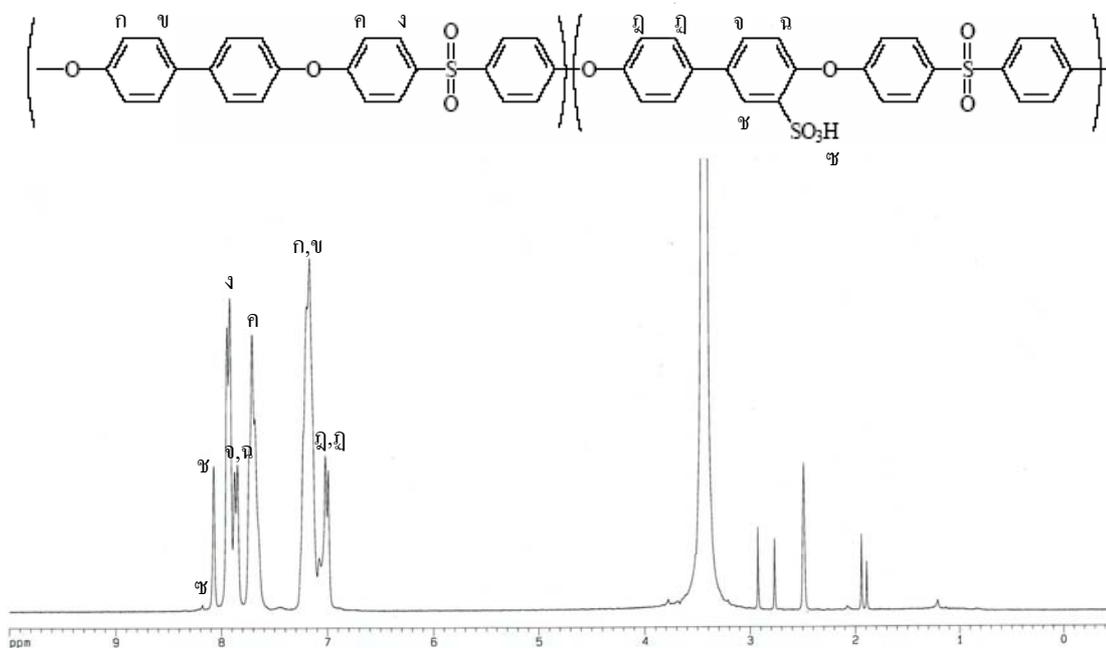


ภาพที่ 26 กราฟเอฟทีไออาร์ของพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน(PPSU) และซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟน(SPPSU) จากการสังเคราะห์วิธีที่ 3

จากภาพจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของกราฟได้ที่ตำแหน่งเวฟนัมเบอร์ที่ 1022 ถือว่าเป็นตำแหน่งของหมู่ซัลโฟเนตบนสายโซ่พอลิเมอร์(Harrison, 2002) นอกจากนี้ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันจะมีค่าเป็น 0 มิลลิอิควิวเลนต์ต่อกรัมพอลิเมอร์ ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์นั้นไม่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียมไอออนในสารละลายได้ แต่เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันแล้วค่าการแลกเปลี่ยนประจุมีค่าเป็น 1.23 มิลลิอิควิวเลนต์ต่อกรัมพอลิเมอร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีหมู่ซัลโฟเนตอยู่บนสายโซ่ของพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟนจริง วิธีการวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่ใช้นี้เป็นวิธีที่มีผู้นิยมทำ(Jiang, 2005; Vetter, 2005) โดยอาศัยหลักการแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจนในหมู่ซัลโฟเนตด้วยโซเดียมในสารละลายโซเดียม

คลอไรด์ จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปไทเทรตหาจำนวนโปรตอนที่ถูกออกมาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

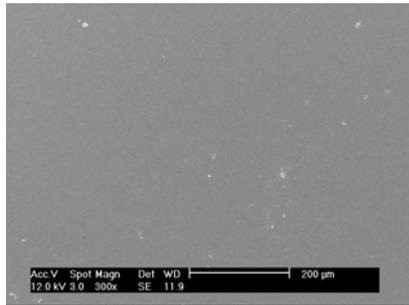
ภาพที่ 27 แสดงกราฟเอ็นเอ็มอาร์ของพอลิเมอร์และซัลโฟเนตพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์วิธีที่ 3 โดยเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซัลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่ (degree of sulfonation: DS) สามารถหาได้จากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนที่ติดกับหมู่ซัลโฟนิกแอซิด (sulfonic acid) ซึ่งอยู่ในตำแหน่ง ก ดังภาพที่ 27 ต่อพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนที่ไม่มีถูกกระทบจากการทำซัลโฟเนชันซึ่งอยู่ในตำแหน่ง ค และ ง ซึ่งได้ว่าเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซัลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่มีค่าเท่ากับ 8 เปอร์เซ็นต์โดยประมาณ



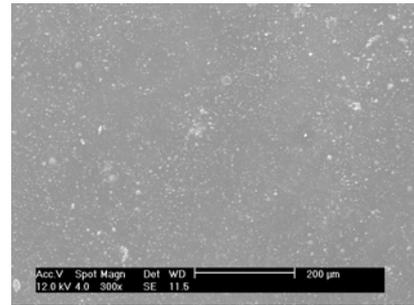
ภาพที่ 27 กราฟเอ็นเอ็มอาร์ของซัลโฟเนตพอลิเอธิลีนอีเธอร์ซัลโฟเนตจากการสังเคราะห์วิธีที่ 3

2. การกระจายตัวของซีไอไลต์ในเมมเบรน

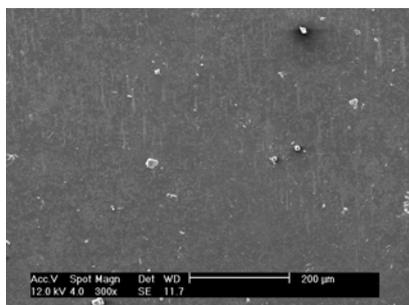
การกระจายตัวของซีไอไลต์ภายในเมมเบรนใช้เครื่องวัดกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดเป็นเครื่องมือทดสอบ โดยได้แบ่งการทดสอบออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนพื้นผิว และส่วนตัดขวางของแผ่นเมมเบรนดังแสดงในภาพที่ 28 และ 29



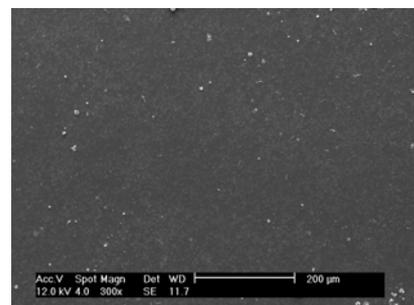
ก.



ข.



ค.



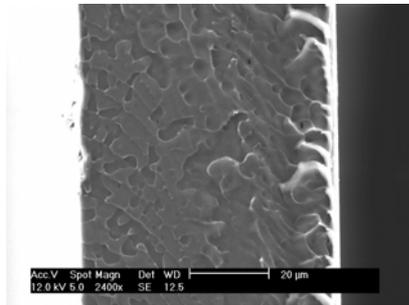
ง.

ภาพที่ 28 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์
ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์

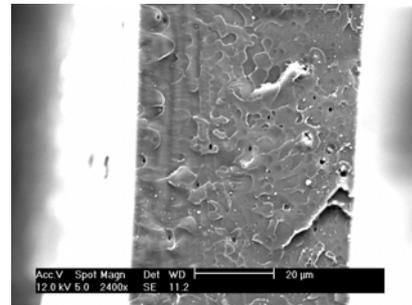
จากภาพที่ 28 แสดงให้เห็นว่าแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์ซึ่งก็คือแผ่นเมมเบรนที่ได้จากการขึ้นรูปซัลโฟเนตเต็ดพอลิเมอร์จะมีพื้นผิวที่เรียบ เมื่อเพิ่มสัดส่วนซีโอไลต์ลงไปพบว่าเกิดจุดสีขาวขึ้นเป็นพื้นผิวของเมมเบรนซึ่งเป็นส่วนของซีโอไลต์ จากภาพเราพบการกระจายตัวบางส่วนของซีโอไลต์บนแผ่นเมมเบรนเท่านั้น แต่ไม่สามารถมองเห็นการกระจายตัวภายในแผ่นได้

จากภาพที่ 29 แสดงให้เห็นว่าที่แผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์ ภาพตัดขวางค่อนข้างเรียบ แต่ที่ 5 เปอร์เซ็นต์เริ่มพบจุดสีขาวกระจายตัวอยู่และมีโพรงขึ้นบางส่วนซึ่งเป็นส่วนของซีโอไลต์ที่หลุดออกไป ภาพตัดขวางที่ 15 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นส่วนกระจุกตัวของซีโอไลต์กลางแผ่นได้อย่างชัดเจนและที่ 25 เปอร์เซ็นต์ พบซีโอไลต์ที่ด้านซ้ายของแผ่นเมมเบรนมากกว่าด้านขวาซึ่งคาดว่าด้านซ้ายของแผ่นเมมเบรนคือส่วนล่างของแผ่นขณะทำการขึ้นรูปทำให้ซีโอไลต์ที่มีจำนวนมากตกลงไปยังด้านล่างของแผ่นเมมเบรน แต่อย่างไรก็ดีที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดยังไม่สามารถแสดงการกระจายตัวของซีโอไลต์ได้ชัดเจน จะแสดงเพียง

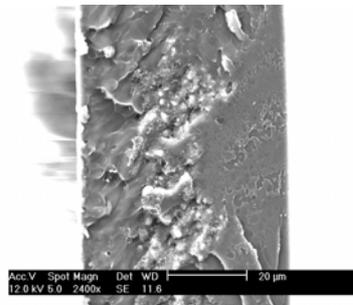
การกระจายตัวของซีโอไลต์บนพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนผสมและบนผิวของส่วนตัดขวางในบางส่วน ไม่สามารถมองเห็นเข้าไปภายในแผ่นเมมเบรนผสมได้



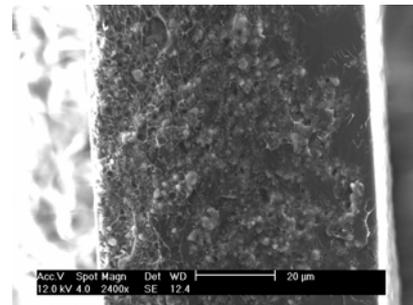
ก.



ข.



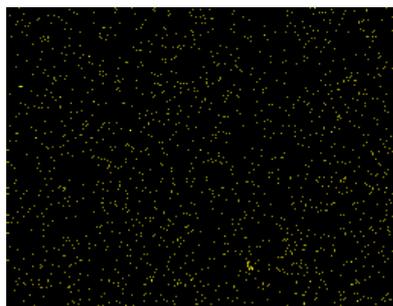
ค.



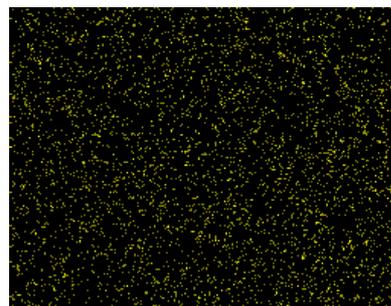
ง.

ภาพที่ 29 ลักษณะภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์

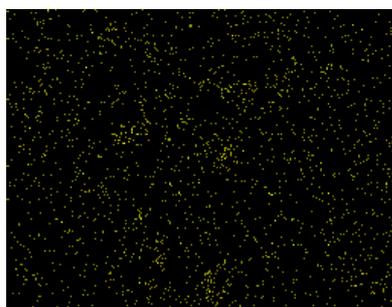
จึงเปลี่ยนวิธีการทดสอบโดยใช้วิธีอีดีเอกซ์(EDX)แทน ซึ่งเป็นระบบที่มีอยู่ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดอยู่แล้ว และวิธีนี้จะแสดงตำแหน่งของธาตุ(เช่น ซิลิกอน อะลูมิเนียม เป็นต้น) ในสารตัวอย่าง โดยในที่นี้ซีโอไลต์มีธาตุซิลิกอนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญ ในขณะที่ไม่มีธาตุนีในพอลิเมอร์ ดังนั้นจุดขาวในภาพที่ 30 แสดงตำแหน่งของธาตุดังกล่าว หรือการกระจายของซีโอไลต์ในพอลิเมอร์นั่นเอง



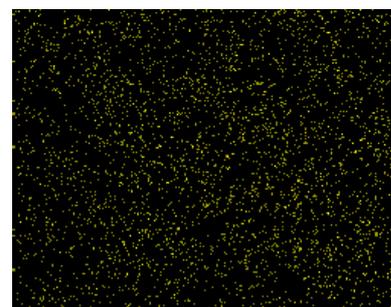
ก.



ข.



ค.

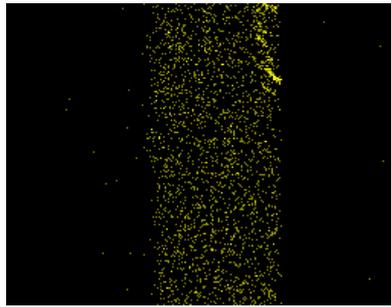


ง.

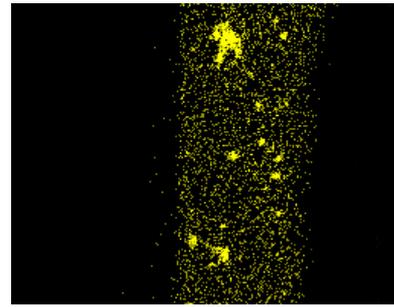
ภาพที่ 30 ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์บนระบบบอดีเอ็กซ์
 ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์

จากภาพที่ 30 จุดคือตำแหน่งของซิลิกอนภายในแผ่นเมมเบรนผสม ปริมาณของจุดจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ ที่ 5 เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของจุดในแผ่นเมมเบรนค่อนข้างดี เมื่อเพิ่มขึ้นเป็น 15 เปอร์เซ็นต์ จะเริ่มพบการกระจุกตัวของจุดหรือการกระจุกตัวของซีโอไลต์และจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีสัดส่วน 25 เปอร์เซ็นต์ แต่สำหรับที่ 0 เปอร์เซ็นต์ พบจุดบนภาพถ่ายในระบบบอดีเอ็กซ์มีความเป็นไปได้ว่าแผ่นเมมเบรนอาจบางจนทำให้รังสีที่ใช้ในการตรวจสอบธาตุทะลุผ่านไปยังแทนรองแผ่นเมมเบรนจึงทำให้เกิดเป็นจุดขึ้น

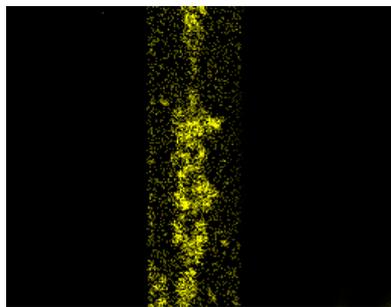
ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ในลักษณะส่วน
 ภาพตัดขวาง ในระบบบอดีเอ็กซ์ เป็นดังภาพที่ 31



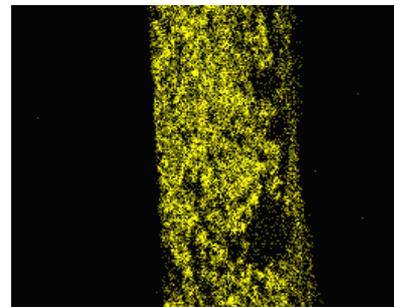
ก.



ข.



ค.



ง.

ภาพที่ 31 ลักษณะการกระจายตัวของซีโอไลต์ในภาพตัดขวางของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์บนระบบอีดีเอ็กซ์ ก. 0 เปอร์เซ็นต์ ข. 5 เปอร์เซ็นต์ ค. 15 เปอร์เซ็นต์ ง. 25 เปอร์เซ็นต์

ภาพที่ 31 แสดงให้เห็นว่ามีการกระจุกตัวภายในแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์เริ่มตั้งแต่ที่สัดส่วน 5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะไม่สามารถมองเห็นการกระจุกตัวได้จากภาพที่ 28ข. และจะพบการกระจุกตัวมากขึ้นตามสัดส่วนของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ที่ 15 เปอร์เซ็นต์ มีการกระจุกตัวอยู่กลางแผ่นเมมเบรนมากสอดคล้องกับภาพที่ 28ค. และที่ 25 เปอร์เซ็นต์พบการกระจุกตัวลงซีโอไลต์เต็มพื้นที่ของแผ่นเมมเบรนผสมซึ่งจะเห็นว่าด้านซ้ายของภาพมีปริมาณซีโอไลต์มากกว่า บ่งบอกให้เห็นถึงการตกของซีโอไลต์ลงด้านล่างของแผ่นเมมเบรนขณะทำการขึ้นรูป

3. ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนผสม

ตารางที่ 2 แสดงค่าการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสมซึ่งได้จากการทดลองและจากการคำนวณ ซึ่งในการคำนวณนั้นจะใช้สมมติฐานที่ว่าค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนผสมควรมีค่าเท่ากับค่าการแลกเปลี่ยนประจุของซิลโฟเนตเตดพอลิเมอร์และซีโอไลต์ตามสัดส่วนของน้ำหนักของแต่ละสารที่มีอยู่ในเมมเบรนผสมนี้ ดังแสดงตามสมการที่ 6

$$\begin{aligned} \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุรวม} &= (\text{สัดส่วนโดยน.น.} \times \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ})_{\text{ซีโอไลต์}} \\ &+ (\text{สัดส่วนโดยน.น.} \times \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ})_{\text{ซีโอไฟเนตต์พอลิเมอร์}} \quad (6) \end{aligned}$$

ซึ่งค่าการแลกเปลี่ยนประจุของซีโอไลต์และค่าการแลกเปลี่ยนประจุของเมมเบรน จะได้จากการวัดค่าการแลกเปลี่ยนประจุของสารแต่ละชนิด มีหน่วยเป็นมิลลิอิกวาเลนต์ต่อกรัมของสาร จากการคำนวณพบว่าค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการวัดดังแสดงในตารางที่ 2 และจากการทดลองนี้พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์(ลดสัดส่วนปริมาณพอลิเมอร์) เข้าไปในแผ่นเมมเบรนผสม ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของเมมเบรนผสมที่วัดได้มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงที่พบได้จากการคำนวณซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าสาเหตุของการลดลงของค่าการแลกเปลี่ยนประจุน่าจะเกิดจากปริมาณพอลิเมอร์ที่ลดลง

ตารางที่ 2 ค่าการแลกเปลี่ยนประจุและค่าการดูดซับน้ำของซีโอไลต์และแผ่นเมมเบรนผสม

ตัวอย่าง	ค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่วัดได้ (มิลลิอิกวาเลนต์/กรัม)	ค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่คำนวณได้ (มิลลิอิกวาเลนต์/กรัม)	ค่าการดูดซับน้ำ (เปอร์เซ็นต์)
ซีโอไลต์ซีเอสเอ็มไฟว์	0.81	-	
เมมเบรน-0%ซีโอไลต์	1.23	-	19.42
เมมเบรน-5%ซีโอไลต์	1.23	1.21	18.94
เมมเบรน-15%ซีโอไลต์	1.21	1.17	19.16
เมมเบรน-25%ซีโอไลต์	1.13	1.13	12.99

4. ค่าการดูดซับน้ำ

พอลิอะริวาลีนอีเธอร์ซัลโฟน โดยปกติเป็นพอลิเมอร์ประเภทไม่ชอบน้ำ(hydrophobic polymer) ดังนั้นจึงมีค่าการดูดซับน้ำต่ำมากประมาณ 0.37 เปอร์เซ็นต์(<http://www.solvay.com>) การเติมหมู่ซัลโฟเนตทำให้ซัลโฟเนตพอลิเมอร์เกิดความเป็นขั้วมากขึ้นจึงทำให้สามารถดูดซับน้ำได้มากขึ้น(Harrison, 2002) ค่าการดูดซับน้ำของแผ่นเมมเบรนผสมเป็นดังตารางที่ 2 โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเทียบกับน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง

จากตารางพบว่าค่าการดูดซับมีค่าเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของค่าการแลกเปลี่ยนประจุที่วัดได้ (ในตารางที่ 2) เนื่องจากค่าการดูดซับน้ำแปรผันตามค่าการแลกเปลี่ยนประจุ อย่างไรก็ตามการเติมซีโอไลต์เข้าไปแทนที่พอลิเมอร์ในเมมเบรนผสมนี้ด้วยน้ำหนักที่เท่ากันพบว่าไม่สามารถเพิ่มการดูดซับน้ำให้มากขึ้นอย่างชัดเจนได้ ซึ่งคาดว่าสาเหตุจากพอลิเมอร์ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์ผลสำเร็จของการติดหมู่ซัลโฟเนตบนหนึ่งสายโซ่เพียง 8 เปอร์เซ็นต์จึงทำให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีความชอบน้ำไม่สูงนักทำให้ไปขัดขวางการดูดซับน้ำของซีโอไลต์ที่อยู่ภายในเมมเบรน

5. ค่าการนำโปรตอน

ตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่าค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0071– 0.1175 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ในขณะที่ค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนที่วัดที่สภาวะเดียวกันและเครื่องมือเดียวกันมีค่า 0.1130 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ดังนั้นจะเห็นว่าค่าการนำโปรตอนของซัลโฟเนตพอลิเมอร์ที่ต่ำที่สุดนี้ ยังมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ยอมรับได้ที่ 0.01 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร (Jiang และคณะ, 2005; Vernon และคณะ, 2005) ดังนั้นเมมเบรนผสมนี้มีศักยภาพที่จะนำไปใช้แผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้

ตารางที่ 3 ค่าการนำโปรตอนของแผ่นเมมเบรนผสมที่อุณหภูมิห้อง ความชื้น 99.9%

ตัวอย่าง	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร)
แนฟฟิออน 117	0.1130
เมมเบรน-0%ซีโอไลต์	0.0093
เมมเบรน-5%ซีโอไลต์	0.0071
เมมเบรน-15%ซีโอไลต์	0.1175
เมมเบรน-25%ซีโอไลต์	0.0113

6. ความเสถียรต่ออุณหภูมิ

ตารางที่ 4 แสดงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่วัดของพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟน Radel-R[®] ที่ได้โดยตรงจากบริษัท Solvay และของซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีที่ 3 โดยพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ 224 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับ 220 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นค่าอุณหภูมิที่ได้มีรายงานไว้ในสิ่งพิมพ์ข้อมูลผลิตภัณฑ์ของ Radel-R[®] ของบริษัท Solvay(<http://www.solvay.com>)

ตารางที่ 4 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของแผ่นเมมเบรนผสม

ตัวอย่าง	ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	
	ไนโตรเจน	อากาศ
พอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟน	224	224
เมมเบรน-0%ซีโอไลต์	320	320
เมมเบรน-25%ซีโอไลต์	314	308

ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริวดีนอีเธอร์ซัลโฟนมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมากกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ดังกล่าว ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Harrison (2002); Wang และคณะ (2002) โดยอาจมีสาเหตุจากหมู่ซัลโฟเนตที่ติดที่สายโซ่ ทำให้สายโซ่มีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้การเคลื่อนตัวของสายโซ่เกิดได้ยากขึ้น อีกประการมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนบนระหว่างหมู่ซัลโฟเนตได้ ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแกร่งมากขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงขึ้น(Harrison, 2002) ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ได้จากการทดสอบในบรรยากาศไนโตรเจนไม่แตกต่างจากค่าที่ได้จากการทดสอบในบรรยากาศปกติ

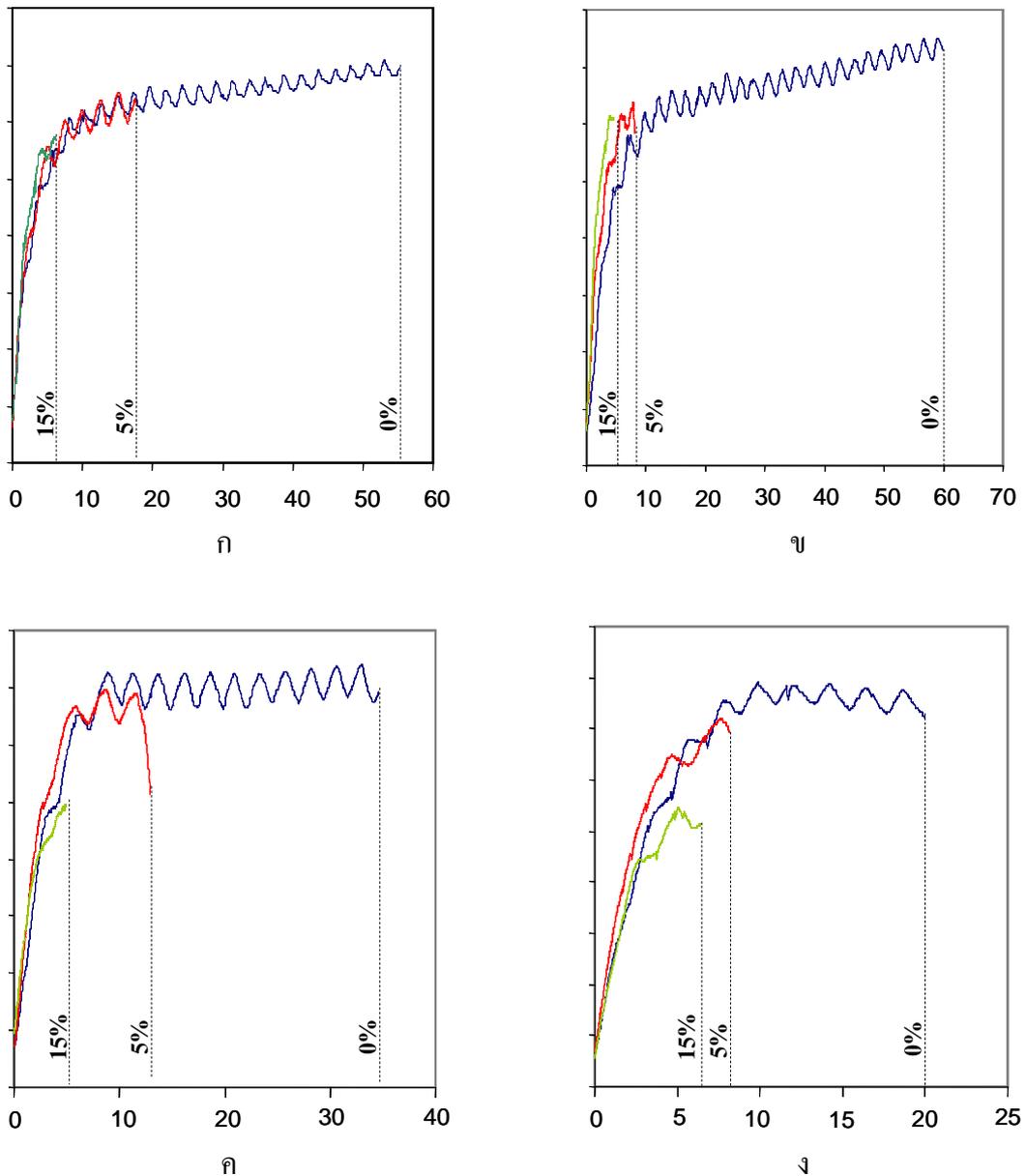
ตารางที่ 5 ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของแผ่นเมมเบรนผสม

ตัวอย่าง	ค่าอุณหภูมิสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ (องศาเซลเซียส)	
	ไนโตรเจน	อากาศ
พอลิอะริลีนอีเทอร์ซัลโฟน	540	519
เมมเบรน-0%ซีโอไลต์	217	213
เมมเบรน-25%ซีโอไลต์	232	233

ตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าพอลิอะริลีนอีเทอร์ซัลโฟนมีอุณหภูมิที่ทำให้สูญเสียน้ำหนักไป 5 เปอร์เซ็นต์ค่อนข้างสูง เป็นเพราะพอลิเมอร์ไม่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ นอกจากสายโซ่หลัก ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส จึงเป็นการทำลายพันธะของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ แต่สำหรับซัลโฟเนตพอลิเมอร์จะมีหมู่ซัลโฟเนตบนสายโซ่ซึ่งมีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะของอะตอมบนสายโซ่หลัก ดังนั้นจึงได้มีการสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิประมาณ 217 องศาเซลเซียส สำหรับเมมเบรนผสมที่ไม่มีซีโอไลต์ และที่ 232 องศาเซลเซียส สำหรับเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ 25 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งซีโอไลต์นั้นจะไม่เกิดการสูญเสียน้ำหนัก ณ ที่อุณหภูมินี้ ดังนั้นการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิช่วงนี้จะเกิดเนื่องจากการสูญเสียหมู่ซัลโฟเนตเท่านั้น(Harrison, 2002)

7. ค่าความแข็งแรงเชิงกล

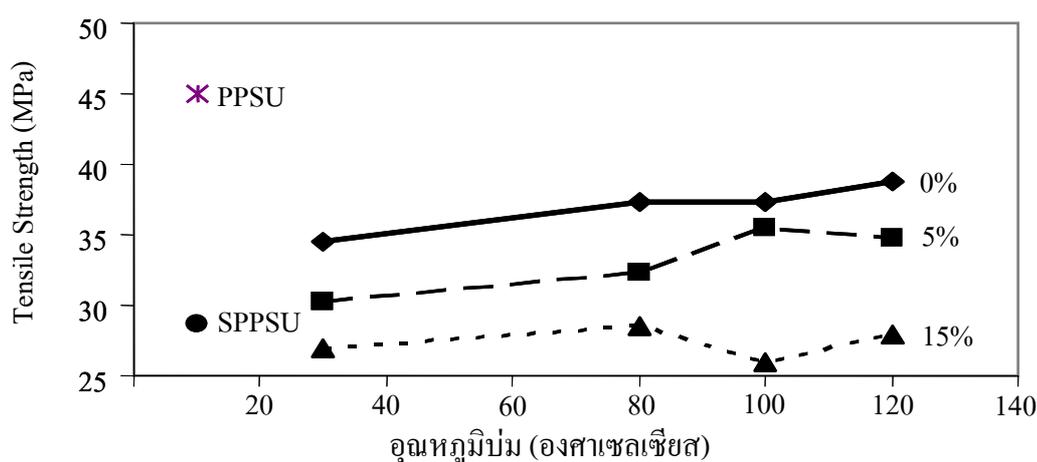
ภาพที่ 32 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความเครียด(stress) ที่ค่าความเค้น(strain) ต่างๆ ของเมมเบรนผสมที่แต่ละสัดส่วนของซีโอไลต์ต่างๆ โดยได้มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิบ่ม เป็นดังนี้ อุณหภูมิห้อง 80 100 และ 120 องศาเซลเซียส จากภาพจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าในทุกอุณหภูมิที่สนใจนี้ แผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์มีความเค้นสูงที่สุด (20-60 เปอร์เซ็นต์) รองลงมาเป็นแผ่นเมมเบรนผสมที่มีซีโอไลต์ผสมอยู่ 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยมีค่าความเค้นอยู่ในช่วง 7-18 เปอร์เซ็นต์ และ 5-6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นเห็นได้ว่า แผ่นเมมเบรนผสมมีความแข็งแรงและเปราะมากขึ้นตามสัดส่วนซีโอไลต์ที่ใส่เพิ่มลงไป



ภาพที่ 32 กราฟสเตรส-สเตรน(stress-strain curve) ของแผ่นเมมเบรนผสมซีโพลิต์ 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิบ่ม ก. อุณหภูมิห้อง ข. 80 องศาเซลเซียส ค. 100 องศาเซลเซียส ง. 120 องศาเซลเซียส

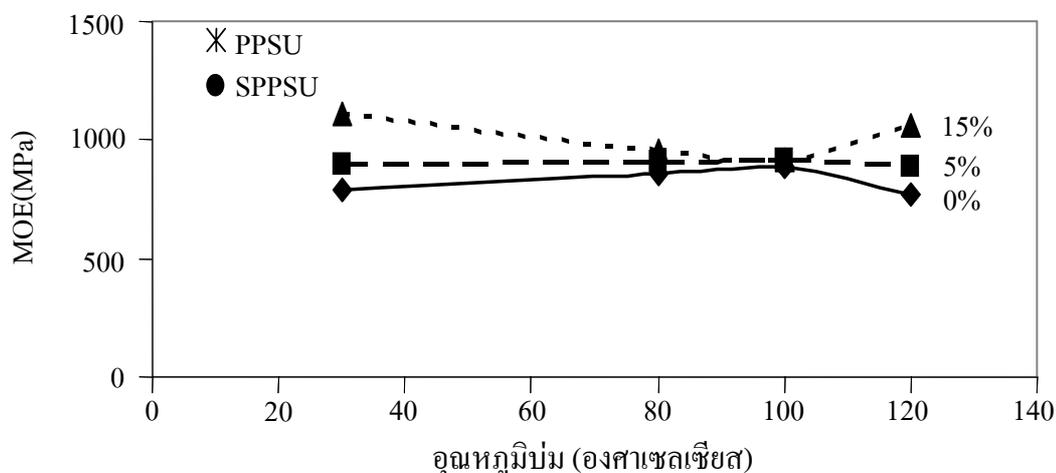
ภาพที่ 33 แสดงค่าความทนแรงดึง(Tensile strength) ของแผ่นเมมเบรนผสมซีโพลิต์ ที่สัดส่วน 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ที่ได้ผ่านการบ่มเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยให้ความชื้นสัมพัทธ์มีค่าคงที่ 100 เปอร์เซ็นต์ แผ่นเมมเบรนผสม 0 เปอร์เซ็นต์ซีโพลิต์มีค่าความทนแรงดึงสูงที่สุดในทุกอุณหภูมิบ่ม รองลงมาเป็น 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า

เมื่อแผ่นเมมเบรนผสมได้ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีแนวโน้มทำให้ทนต่อแรงดึงได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับ แผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 15 เปอร์เซ็นต์นั้น จะมีปริมาณพอลิเมอร์น้อย และจากภาพโครงสร้างจุลภาค ยังแสดงให้เห็นการกระจุกตัวของซีโอไลต์ทั่วแผ่น โดยไม่มีพอลิเมอร์ซึ่งเป็นส่วนที่สามารถต้านทานแรงดึงได้ดีแทรกตัวอยู่ นี่จึงอาจเป็นสาเหตุของความทนแรงดึงของเมมเบรนผสมนี้ที่มีค่าต่ำ และอิทธิพลของการเพิ่มอุณหภูมิบ่มที่มีต่อค่าการทนแรงดึงที่ไม่สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้จากภาพที่ 33 ยังเห็นได้ว่า สำหรับเมมเบรนที่ทำจากพอลิเมอร์ที่มีและไม่มีหมู่ซัลโฟเนต (SPPSU และ PPSU ตามลำดับ) ที่ไม่ได้บ่มก่อนนำไปทดสอบจะได้ค่าการทนแรงดึงที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนตมีค่าการทนแรงดึงที่ต่ำกว่า ซึ่งคาดว่าน่าจะมีสาเหตุจากขณะทำซัลโฟเนชันเกิดการตัดสายโซ่ และการบ่มแผ่นเมมเบรนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100 ที่อุณหภูมิต่างๆ นี้ซึ่งต่ำกว่าค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วอาจก่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของกลุ่มอะตอมหรืออะตอมบนสายโซ่ได้ ซึ่งทำให้สามารถทนแรงดึงได้มากขึ้น



ภาพที่ 33 ค่าการทนแรงดึงของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ที่สัดส่วนต่างๆ โดยบ่มที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยดอจันท์และวงกลมทึบแสดงถึงค่าการทนแรงดึงของเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 0 เปอร์เซ็นต์ที่ทำจากพอลิเมอร์ PPSU และ SPPSU ตามลำดับ โดยก่อนทดสอบนี้ เมมเบรนทั้งสองชนิดนี้จะเก็บไว้ในบรรยากาศของห้องปฏิบัติการเท่านั้น

ภาพที่ 34 แสดงค่าโมดูลัสของยัง (young's modulus) ของแผ่นเมมเบรนผสมที่สัดส่วนซีโอไลต์ 0 5 และ 15 เปอร์เซ็นต์ ที่ได้ผ่านการบ่มในสภาวะอุณหภูมิต่างๆ ที่ความชื้นสัมพัทธ์คงที่ 100 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 34 ค่าโมดูลัสของยังของแผ่นเมมเบรนผสมที่สภาวะอุณหภูมิบ่มต่างๆ ความชื้น 100 เปอร์เซ็นต์

ค่าโมดูลัสของยัง (young's modulus) ของแผ่นเมมเบรนผสมที่ทดสอบทุกสัดส่วนซีโอไลต์นี้ถือว่าอยู่ในค่าของระดับพลาสติก (700-1000 เมกะปาสกาล (MPa)) และจากกราฟที่ 34 ค่าโมดูลัสของยังของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 15 เปอร์เซ็นต์มีค่าสูงที่สุด รองลงมาเป็น 5 และ 0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าแผ่นเมมเบรนผสม 15 เปอร์เซ็นต์มีความแข็ง เพราะมากกว่าแผ่นเมมเบรนผสมที่มีสัดส่วนซีโอไลต์ต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเค้นของเมมเบรนนี้ที่มีค่าต่ำสุดในภาพที่ 32 และพบว่าเมื่อผ่านสภาวะบ่มแผ่นเมมเบรนจะมีค่ามอดูลัสเปลี่ยนแปลง โดยค่านี้ของแผ่นเมมเบรนผสมซีโอไลต์ 5 เปอร์เซ็นต์มีการเปลี่ยนแปลงน้อยสุด

ผลการทดสอบค่าความแข็งแรงเชิงกลของแผ่นเมมเบรนผสมที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ สามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลแสดงสมบัติแผ่นเมมเบรนที่ผ่านสภาวะบ่มดังที่ได้กล่าวมา โดยจะพบว่าคุณสมบัติความแข็งแรงเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านสภาวะต่างๆ แต่ยังคงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมถึงสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงนี้

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยตรงกับพอลิเมอร์ในวิธีที่ 3 เป็นวิธีการที่ง่ายและให้ผลสำเร็จ สำหรับการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์โดยทำการพอลิเมอร์ไรเซชันกับซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์นั้นถึงจะให้ผลดีกว่า(Harrison, 2002) แต่พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นปฏิกิริยาที่ไวต่อสภาวะความชื้นทำให้ยากต่อการสังเคราะห์ จำเป็นต้องเพิ่มอุปกรณ์เพื่อรักษาสภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นอย่างดี

ซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนที่ได้จากวิธีที่ 3 เหมาะที่จะนำไปทดสอบคุณสมบัติของแผ่นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อดูจากค่าการแลกเปลี่ยนประจุเมื่อผ่านการทำซัลโฟเนชันและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าสูง

การผสมซีโอไลต์ลงในแผ่นเมมเบรนผสมมีความเป็นไปได้ที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้และเมื่อนำมาผสมเป็นแผ่นเมมเบรนก็ยังคงรักษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ

สัดส่วนที่เหมาะสมของซีโอไลต์ในแผ่นเมมเบรนผสมไม่ควรเกินกว่า 15 เปอร์เซ็นต์

แผ่นเมมเบรนผสมระหว่างซัลโฟเนเต็ดพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟเนแลซีโอไลต์ซีเอสเอ็มไฟว์ถือว่าเป็นทางเลือกใหม่ในการนำไปพัฒนาเพื่อนำไปใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง

ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้การทำซัลโฟเนชันกับพอลิเมอร์โดยตรงจะสามารถให้ผลสำเร็จในการทำซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ แต่การควบคุมประมาณของหมู่ซัลโฟเนตที่ถูกเติมลงไปทำได้ยาก ขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา จึงเห็นควรที่จะแก้ไขวิธีการสังเคราะห์ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์โดยการทำพอลิเมอร์เชชันของซัลโฟเนเต็ดมอนอเมอร์เพื่อให้ได้ซัลโฟเนเต็ดพอลิเมอร์ที่มีคุณภาพที่ดีขึ้น

การผสมซีโอไลต์ถือว่าเป็นทางเลือกหนึ่งในการพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนให้สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง การลดขนาดของซีโอไลต์ให้มีขนาดเล็กอาจทำให้ประสิทธิภาพของซีโอไลต์ที่มีต่อแผ่นเมมเบรนผสมมีมากขึ้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- ศิริประภา พิมพ์พรม. 2006. การสังเคราะห์เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนคอมโพสิตเนฟฟิออน/ซีโอไลต์ชนิด analcime และ Y สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Bac, N., S. Nadirler, C. Ma and S. Mukerjee. 2005. Inorganic-Organic Composite Membranes for Fuel Cell Applications. **Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005**. 1-5
- Bell, R.G. 2001. **What are Zeolites**. British Zeolite Association. Available Source: <http://www.bza.org>, February 3, 2007
- Carretta, N., V. Tricoli and F. Picchioni. 2000. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. **Journal of Membrane Science**. 166: 189-197
- DuPont Fluoroproducts. 2004. DuPont Fuel Cells, technical literature **DuPont Fuel Cells**.
- Glipa, X., M.E. Haddad, D.J. Jones and J. Roziere. 1997. Synthesis and characterization of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer. **Solid State Ionics**. 97: 323-331
- Gohil, G.S., R.K. Nagarale, V.V. Binsu and V. Shahi. 2006. Preparation and characterization of monovalent cation selective sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone) composite membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**. 298: 845-853

- Guo, Q., P. Pintauro, H. Tang And S. O'Connor. 1999. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. 154: 175-181
- Harrison, W.L. 2002. **Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers via Direct Copolymerization: Candidates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells., in Chemistry**. D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Harrison, K. 2005. **Zeolite ZSM-5**. Heterogeneous Catalyst. Available Source: <http://www.3dchem.com/>, February 3, 2007.
- He, R., Q. Li, A. Bach, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum. 2006. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**. 277: 38-45
- Jiang, R., H.R. Kunz and J.M. Fenton. 2005. Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects. **Journal of Power Sources**. 150: 120-128
- Jones, D. and J. Roziere. 2001. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**. 185: 41-58
- Mauritz, K. and R. Moore. 2004. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**. 104(10): 4535-4585
- Kang, M.S., Y.J. Choi, I.J. Choi, T.H. Yoon and S.H. Moon. 2003. Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. 216: 39-53

- Kim, Y.M., S.H. Choi, H.C. Lee, M.Z. Hong, K. Kim and H.-I Lee. 2004. Organic-inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). **Electrochimica Acta**. 49(26): 4787-4796.
- Kim, Y.S., Wang, F., Hickner, M., McCartney, S., Hong, Y.T., Harrison, W., Zawodzinski, T.A., and McGrath, J.E. 2003. Effect of Acidification Treatment and Morphological Stability of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymer Proton-Exchange Membranes for Fuel-Cell Use Above 100°C. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**. 41(22): 2816-2828.
- Linkous, C., H. Anderson, R. Kopitzke, and G. Nelson. 1998. Development of New Proton Exchange Membrane Electrolytes for Water Electrolysis at Higher Temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**. 23(7): 525-529
- Lu, D., W. Lu, C. Li, J. Liu and J. Xu. 2006. Proton-conducting composite membranes derived from poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) doped with phosphosilicate gels. **Solid State Ionics**. 177: 1111-1115
- Ramani, V., H.R. Kunz, and J.M. Fenton. 2005. Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation. **Journal of Power Sources**. 152: 182-188.
- Roziere, J. and D. Jones. 2003 Non-Fluorinated Polymer Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Annual Review of Materials Research**. 33: 503-555
- Schechter, A. and R.F. Savinell. 2002. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells. **Solid State Ionics**. 147: 181-187.

- Sumner, M.J., W.L. Harrison, R.M. Weyers, Y.S. Kim, J.E. McGrath, J.S. Riffle, A. Brink and M.H. Brink. 2004. Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles. **Journal of Membrane Science**. 239(2): 199-211.
- U.S. Department of Energy. 2006. **Fuel Cells**. Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program. Available Source: <http://www1.eere.energy.gov/>, September 19, 2006.
- Vernon, D., F. Meng, S. Dec, D.L. Williamson, J. Turner and A. Herring. 2005. Synthesis, Characterization, and conductivity measurements of hybrid membranes containing a mono-lacunary heteropolyacid for PEM fuel cell applications. **Journal of Power Sources**. 139: 141-151
- Vetter, S., B. Ruffmann, I. Buder and S.P. Nunes. 2005. Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ether ketone). **Journal of Membrane Science**. 260 :181-186
- Wang, F., M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski and J.E. McGrath. 2002. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. 197(1-2): 231-242
- Wikipedia. 2006. **Fuel Cell**. Available Source: http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell, October 3, 2006.
- Wikipedia. 2007. **Nafion**. Available Source: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>, January 23, 2007
- Yamazaki, Y., M.Y. Jang and T. Taniyama. 2004. Proton conductivity of zirconium tricarboxybutylphosphonate/PBI nanocomposite membrane. **Science and Technology of Advanced Materials**. 5: 455-459

Yifeng, L., Y. Qinchun, Y. Jun, M. Liangliang and W. Yihua. 2006. Bronsted acid-base polymer electrolyte membrane based on sulfonated poly(phenylene oxide) and imidazole. **European Polymer Journal**. 42: 2199-2203

ภาคผนวก

การคำนวณ

1. การคำนวณค่าการแลกเปลี่ยนประจุ

ค่าการแลกเปลี่ยนประจุของแผ่นเมมเบรนผสมได้จากการเข้าแทนที่โปรตอนบนหมู่ซัลโฟเนตของโซเดียมไอออนจากสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ทำให้สารละลายโซเดียมคลอไรด์จะมีโปรตอนอิสระซึ่งเท่ากับปริมาณหมู่ซัลโฟเนตที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ การวัดค่าโปรตอนในสารละลายทำได้โดยวิธีการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตัวอย่างการคำนวณค่าการแลกเปลี่ยนประจุ

เมมเบรนซัลโฟเนตพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนตน้ำหนัก 0.1066 กรัม แช่ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ไทเทรตได้จุดยุติที่ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 13.35 มิลลิลิตร จะสามารถคำนวณค่าการแลกเปลี่ยนประจุได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ค่าการแลกเปลี่ยนประจุ} &= \frac{(\text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตรที่ใช้ไทเทรต})_{\text{โซเดียมไฮดรอกไซด์}}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \\ &= \frac{0.01 \times 13.35}{0.1066} \\ &= 1.2532 \text{ มิลลิอีควาเลนต์ต่อกรัมพอลิเมอร์} \end{aligned}$$

2. การคำนวณค่าการดูดซับน้ำ

ค่าการดูดซับน้ำคือการหาผลต่างน้ำหนักของเมมเบรนที่อิมตัวด้วยน้ำกับน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง ซึ่งจะได้ปริมาณน้ำภายในเมมเบรนมา แล้วจึงนำไปเทียบกับน้ำหนักเมมเบรนแห้งเป็นเปอร์เซ็นต์

ตัวอย่างการคำนวณค่าการดูดซับน้ำ

เมมเบรนซัลโฟเนตคพอลิอะริวลิโนอีเธอร์ซัลโฟนเมือแห้งมีน้ำหนัก 0.0855 กรัม เมื่ออิมตัวด้วยน้ำมีน้ำหนัก 0.1021 กรัม

$$\begin{aligned}
 \text{ค่าการดูดซับน้ำ} &= \frac{\text{น้ำหนักเมมเบรนอิมตัว} - \text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}}{\text{น้ำหนักเมมเบรนแห้ง}} \times 100 \\
 &= \frac{0.1021 - 0.0855}{0.0855} \times 100 \\
 &= 19.4152 \text{ เปอร์เซ็นต์}
 \end{aligned}$$

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายวิโรจน์ ตั้งสถิตเกียรติ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	1 ตุลาคม พ.ศ.2525
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วศ.บ.(วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	